

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENE ARNAUD

Licencié es Sciences

Diplômé d'Etudes Supérieures

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DIHYDROXYACETOPHENONES
STRUCTURES ET INTERACTIONS AVEC QUELQUES SOLVANTS
HYDROORGANIQUES

Soutenue le 26 Juin 1970 devant la commission d'examen

Président	Melle M.L. DONDON
Membres	Mr A. VIALARD
du Jury	Mr J. LEMAIRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548607_0005

THÈSE

PRÉSENTÉE

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENE ARNAUD

Licencié es Sciences

Diplômé d'Etudes Supérieures

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DIHYDROXYACETOPHENONES
STRUCTURES ET INTERACTIONS AVEC QUELQUES SOLVANTS
HYDROORGANIQUES**

Soutenue le 26 Juin 1970 devant la commission d'examen

Président Melle M.L. DONDON

Membres Mr A. VIALARD

du Jury Mr J. LEMAIRE

THÈSE

Présentée

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

Pour obtenir

le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENE ARNAUD

Laureat de l'Université de
Clermont-Ferrand



CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES
STRUCTURÉS ET INTERACTIONS AVEC QUELQUES SOLVANTS
HYDROCARBONÉS

Thèse présentée en 1951

Président	M. A. BORDON
Membres	M. A. BORDON
du jury	M. A. BORDON

UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. KOHLMULLER Robert

Assesseur : M. CHADEYRAS Marcel

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie
M. BLANC Eugène	Mathématiques pures
M. ROQUES Maurice	Géologie
M. LAPADU-HARGUES	Minéralogie
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale
M. RAOULT Gaston	Physique
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M. AVAN Jean-Louis	Physique Expérimentale
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques pures
Mlle BERTHET Ginette	Physique
M. LOISEAU Jean	Botanique
M. COMBE René	Physique
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique
Mlle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique
M. DELOST Paul	Physiologie Animale
M. VIALARD André	Chimie
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre
M. COMBE Jean	Physique
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées
M. L'HERITIER Philippe	Génétique
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique

M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. BERNARD Maurice	Physique
M. JOYON Louis	Zoologie I.U.T.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BATHIER Marcel	Physique
M ^{lle} DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALGAS Maurice	Mathématiques pures
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques pures
M. THOMAS Jean	Physique
M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. ROCHE Jean	Physique I.U.T.
M. SOULAGE René	Géophysique Générale
M. COURDUROUX Jean-Claude	Botanique

MAITRES DE CONFERENCES

M. DUFAURE Jean-Pierre	Zoologie
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. GRAIN Jean	Zoologie
M ^{me} BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques pures
M. JEAN Claude	Physiologie Animale
M. LE THAN PHONG	Mathématiques pures
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. VELLEJ Georges	Psycho-Physiologie
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M. LEMAIRE Jacques	Chimie
M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques pures
M. BOILLAT Guy	Mathématiques pures
M. CADORET Robert	Physique

M. LE MEN Jean-François

Physique

M. GAGNY Claude

Géologie

M. GUILLOT Albert

Biologie Appliquée - I.U.T.

M. NIGOND

Agronomie - I.U.T.

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. COFFI N'KETSIA Barben Jean

Mathématiques pures

M. AUSLENDER Alfred

Mathématiques Appliquées

M. FANGUIN René

Physique - I.U.T.

M. LETAC

Informatique - I.U.T.

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

La réalisation de ce travail a considérablement été facilitée par l'accueil et les conditions de travail que nous avons trouvés dans le Laboratoire de Chimie Générale que dirige Mademoiselle DONDON. Nous avons le plaisir de lui adresser ici nos plus vifs remerciements. Nous avons, en outre, bénéficié d'une ambiance qui a orienté nos recherches vers l'étude des équilibres et interactions en solvants mixtes qui constituent la préoccupation principale du Laboratoire.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur VIALARD de sa participation au Jury et de l'intérêt qu'il a montré lors de l'examen de ce mémoire.

Monsieur LEMAIRE a bien voulu s'intéresser à notre travail et nous le remercions de l'aide efficace qu'il nous a accordée dans la discussion des problèmes de spectrophotométrie que nous avons rencontrés.

Tous nos camarades de la Faculté trouveront ici un témoignage de notre gratitude ; nous remercions particulièrement ceux du Laboratoire de Chimie Générale avec lesquels nous avons collaboré avec plaisir et profit.

S O M M A I R E
=====

Pages

INTRODUCTION	1
--------------	---

CHAPITRE I : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STRUCTURE DES
DIHYDROXYACETOPHENONES

1-1 - Mesures en solvant non aqueux	
1-1-1 - Spectrophotométrie infrarouge	5
1-1-2 - Etude spectroscopique des associations DHAc-acétone et DHAc-DMSO	9
1-2 - Mesures en solvant aqueux	
1-2-1 - Constantes d'acidité des DHAc	32
1-2-2 - Constantes de basicité des DHAc	43
1-3 - Discussion et conclusion.	48

CHAPITRE II : ETUDE DE LA DISSOCIATION DES DIHYDROXYACETO-
PHENONES EN SOLVANTS HYDROORGANIQUES

2-1 - La mesure des pH en solvant mixte	
2-1-1 - Etude théorique d'une cellule galvanique constituée d'une électrode de verre et d'une électrode au calomel	53
2-1-2 - La mesure du pH	58
2-2 - Etude expérimentale du paramètre d	
2-2-1 - Principe de la méthode	65
2-2-2 - Résultats	68
2-2-3 - Discussion	72
2-3 - Dissociation des DHAc en milieu mixte. Facteurs de changement de milieu.	
2-3-1 - Généralités	89
2-3-2 - Méthodes de détermination des constantes de dissociation	90
2-3-3 - Résultats	93
2-3-4 - Discussion	111

CHAPITRE III : ETUDE DES DIHYDROXYACETOPHENONES PAR SPECTRO-
PHOTOMETRIE D'ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET

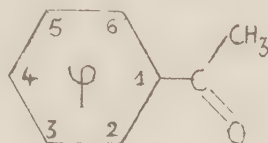
3-1 - Théories et données relatives à l'acétophénone et ses dérivés	
3-1-1 - Spectrophotométrie UV de l'acétophénone	120
3-1-2 - Spectrophotométrie UV des OHAc	125

3-1-3 - Influence du solvant sur les transitions électroniques	128
3-2 - Etude expérimentale des dérivés hydroxylés de l'acétophénone	
3-2-1 - Transitions électroniques dans les dérivés mono et dihydroxylés	133
3-2-2 - Déplacement des bandes d'absorption en fonction du solvant	141
CONCLUSION	162
BIBLIOGRAPHIE	164

SYMBOLES ET NOTATIONS.

Composés

Les sites de substitution dans la molécule d'acétophénone seront toujours numérotés par rapport au groupement carbonyle qui est affecté du numéro 1.



Pour simplifier l'écriture, les composés étudiés seront notés comme suit :

- orthohydroxyacétophénone : o OHAc ou 2OHAc,
- métahydroxyacétophénone : m OHAc ou 3OHAc,
- parahydroxyacétophénone : p OHAc ou 4OHAc,
- dihydroxyacétophénone : DH n,n' Ac.

Grandeurs physiques et thermodynamiques

- C_i ou $\{i\}$: molarité de l'espèce i ,
- a_i ou (i) : activité de l'espèce i ,
- x_i : fraction molaire de l'espèce i ,
- γ_i : facteur d'activité dans l'échelle molaire (l'état de référence étant l'état de la solution infiniment diluée de i).
- $\dagger$ en exposant : état de référence gaz (fugacité = 1 atm.)
- θ en exposant : état de référence solution infiniment diluée.
- μ_i : potentiel chimique de i à pression et température constantes

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j, T, P}$$

- pK^C : cologarithme de K exprimé dans l'échelle molaire.
- $g_{\dagger}(i)$: facteur d'enthalpie libre de transfert de l'espèce i .
- TC : abréviation de - transfert de charge.-

I N T R O D U C T I O N

Les complexes et chélates métalliques jouent un rôle important en Chimie Analytique et Industrielle. Les dérivés de l'acide salicylique ayant été utilisés avec succès, certains auteurs (1 à 3) avaient envisagé l'emploi de dérivés hydroxylés de l'acétophénone comme agents chélatants. Le but premier de ce travail était la détermination des constantes d'équilibre de dissociation des dihydroxyacétophénones dans l'eau nécessaires à l'étude de leurs chélates et complexes en solution.

Les dérivés hydroxylés de l'acétophénone sont, en fait, des composés à structure électronique complexe. En 1960, il n'avait été publié dans la littérature que quelques études spectroscopiques descriptives dans le domaine visible et ultraviolet (4 à 6). Ces études en solution acide ou basique avaient néanmoins mis en évidence la liaison hydrogène qui existe dans tous les composés possédant un groupement hydroxyle en position ortho du groupement carbonyle. En outre, les hydroxyacétophénones ont souvent été proposées pour représenter les phénomènes de conjugaison et d'induction qui modifient la structure électronique des molécules organiques.

Il est apparu nécessaire, avant d'examiner les propriétés d'agents chélatants des dihydroxyacétophénone, d'étudier de façon plus détaillée les propriétés physicochimiques de ces composés. Tel est le but de ce travail. Nous avons donc entrepris une étude systématique de plusieurs composés hydroxylés de l'acétophénone à l'état neutre ou ionisé dans différents solvants inertes ou dissociants.

Dans une première partie nous avons étudié les dihydroxyacétophénone en solvant non aqueux par spectroscopie infra-rouge, puis en solvant inerte, des mesures de spectrophotométrie visible ou ultra violette nous ont conduit à la détermination des constantes d'associations des dihydroxyacétophénone avec quelques molécules basiques ; ce qui nous a permis de différencier leurs caractères donneurs de protons. Le caractère accepteur de proton de la fonction carbonyle a été mis en évidence par la détermination des constantes de basicité dans les mélanges eau-acide sulfurique. Enfin, une méthode spectrophotométrique nous a permis d'évaluer les constantes de dissociation acide dans l'eau.

L'influence prépondérante du solvant sur la dissociation des acides nous a conduit à entreprendre, dans une deuxième partie, une étude potentiométrique de la solvation des molécules et de leurs ions par détermination des enthalpies libres de dissociation dans divers mélanges hydro-organiques.

La troisième partie de ce travail consiste en une étude des déplacements des bandes d'absorption visible et ultra violette des dihydroxyacétophénone en fonction du solvant, ce qui permet de différencier la solvation diélectrique ou dipolaire des effets spécifiques de liaison hydrogène.

L'orientation des recherches effectuées dans le Laboratoire et les nombreux résultats qui y ont été acquis nous ont fait choisir l'éthanol, l'acétone et le diméthylsulfoxyde ainsi que leurs mélanges avec l'eau, comme solvants des dérivés de l'acétophénone. Les divers résultats obtenus ont permis de différencier les molécules que nous avons étudiées et de particulariser les effets de solvation spécifique sur les différents groupements dipolaires tout en apportant quelques renseignements sur la structure des solvants hydro-organiques.



C H A P I T R E I

=====

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STRUCTURE

DES DIHYDROXYACETOPHENONES

1 - 1

MESURES EN SOLVANT NON AQUEUX

1-1-1 : Spectrophotométrie Infrarouge

Les DH Ac sont très peu solubles dans les solvants généralement utilisés en spectroscopie infrarouge. Les spectres ont donc dû être enregistrés en utilisant des cellules de grande épaisseur (1 cm). Nous nous sommes tout particulièrement intéressés aux vibrations de valence des groupements hydroxyles et du groupement carbonyle.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

SOLVANT	EPAIS- SEUR cm	CONCEN- TRATION	DH 2 3 Ac		DH 2 4 Ac		DH 2 5 Ac		DH 2 6 Ac	
			$\bar{\nu}(\text{OH})$ cm^{-1}	$\bar{\nu}(\text{CO})$ cm^{-1}	$\bar{\nu}(\text{OH})$ cm^{-1}	$\bar{\nu}(\text{CO})$ cm^{-1}	$\bar{\nu}(\text{OH})$ cm^{-1}	$\bar{\nu}(\text{CO})$ cm^{-1}	$\bar{\nu}(\text{OH})$ cm^{-1}	$\bar{\nu}(\text{CO})$ cm^{-1}
C Cl_4	1	saturé $\approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	3545	1641	3588	1639	3614	1648	3590	1640
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	1	$\approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	3547	--	3582	--	3607	--	3583	--
CS_2	1	$\approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	3534	--	3566	--	3585	--	3568	--
Dioxanne	$2 \cdot 10^{-2}$	<u>0,1 M</u>	3304	1641	3252	1638	3333	1646	3268	1639
Méthanol	$3 \cdot 10^{-3}$	<u>0,1 M</u>	--	1633	--	1629	--	1635	--	1630

Pour les composés dihydroxylés en position 2-4, 2-5, 2-6, nous observons une bande fine dans la région $3570-3610\text{ cm}^{-1}$ lorsque les solvants sont aprotiques et peu polaires. L'analyse des fréquences de ce domaine (7,8) nous permet d'attribuer ces bandes aux groupements hydroxyles libres, c'est-à-dire, aux groupements non liés par fortes liaisons hydrogène. Les faibles variations de fréquences mesurées dans les différents solvants sont attribuées à l'existence d'interactions moléculaires faiblement énergétiques qui apparaissent avec des solvants tels que le sulfure de carbone, comme l'indiquent généralement les auteurs (7, 8, 9).

La DH23Ac présente, dans ces mêmes solvants, une bande étroite de fréquence inférieure à celles observées pour les autres DHAc ; elle est attribuée à une liaison hydrogène intramoléculaire faible entre l'hydrogène de l'hydroxyle en position 3 et l'atome d'oxygène de l'hydroxyle situé en position 2. Ce phénomène de chélation entre deux fonctions hydroxyles proches a été observé pour de nombreux composés ; le pyrocatechol, par exemple, présente deux bandes (3616 et 3567 cm^{-1}) dont la seconde correspond à une liaison intramoléculaire (10).

Les spectres de tous les composés étudiés contiennent une bande très large $3200-2850\text{ cm}^{-1}$ peu intense dont le maximum est difficilement appréciable à cause de la faible concentration des solutés. Cette bande correspond à une liaison hydrogène intramoléculaire stabilisée par résonance avec le cycle benzénique ; elle se manifeste entre l'atome d'hydrogène du groupement OH en position 2 et l'oxygène du groupement carbonyle.

Dans le domaine de vibration de valence du groupement carbonyle, la fréquence des bandes est inférieure à celle de la vibration correspondante de l'acétophénone ($\bar{\nu}(\text{Co}) = 1690\text{ cm}^{-1}$).

Les maximums des bandes se situent près de 1640 cm^{-1} et correspondent à des carbonyles liés par pont hydrogène avec le groupement hydroxyle voisin. La DH25Ac semble se différencier des autres dihydroxyacétophénonnes en présentant une bande à 1648 cm^{-1} . Cette différence peut aussi être notée dans les molécules de méta et parahydroxyacétophénonnes pour lesquelles les fréquences ont été déterminées par des auteurs différents (11, 12) et sont respectivement :

métahydroxyacétophénone $\bar{\nu}(\text{Co}) = 1695\text{ cm}^{-1}$

parahydroxyacétophénone $\bar{\nu}(\text{Co}) = 1686\text{ cm}^{-1}$

On constate ainsi que la chélation subit une influence plus ou moins marquée du deuxième groupement hydroxyle suivant sa position sur le cycle aromatique.

En solution dans le dioxanne, nous observons une bande large de forte intensité dont la position du maximum varie avec les solutés. Cette bande, attribuée à une liaison intermoléculaire de l'hydrogène du groupement hydroxyle libre avec le solvant, permet de classer les DHAc par ordre croissant des fréquences ; on obtient ainsi la suite :

DH24Ac, DH26Ac, DH23Ac, DH25Ac.

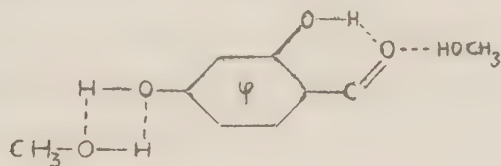
Nous retrouverons ce classement dans la suite de ce travail lors de déterminations des diverses constantes physico-chimiques des DHAc. On peut déjà supposer que la liaison la plus forte avec le dioxanne sera présentée par la molécule présentant le groupement hydroxyle le plus acide.

Les fréquences de vibration de valence du groupement carbonyle ne sont pas affectées par le dioxanne, ce qui montre que la chélation qui existe dans la molécule est suffisamment solide pour être maintenue en présence de dioxanne, solvant relativement basique.

En solution dans le méthanol, la fréquence de la bande CO est légèrement inférieure à celle observée lorsqu'on emploie des solvants inertes ou du dioxanne. Cette diminution de $\bar{\nu}(\text{CO})$ peut s'expliquer en supposant que la constante de force de la vibration de valence du groupement carbonyle est diminuée par une liaison hydrogène intermoléculaire s'établissant entre le groupement carbonyle et le groupement hydroxyle des molécules de méthanol. Cette liaison hydrogène ne provoque qu'un faible glissement de la fréquence $\bar{\nu}(\text{CO})$ car le groupement carbonyle est déjà engagé dans une chélation.

Un effet secondaire, probablement encore moins important, peut également intervenir : des liaisons hydrogène intermoléculaires peuvent encore s'établir entre les groupements hydroxyles du méthanol et les groupements hydroxyles des DH Ac, ceci peut donc modifier également la chélation et provoquer un glissement de la fréquence $\bar{\nu}(\text{CO})$.

On a représenté sur la figure ci-dessous les différentes liaisons pouvant perturber la molécule.



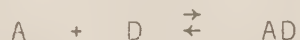
Quel que soit le solvant utilisé, on constate que $\bar{\nu}(\text{CO})$ est toujours plus élevé pour les DH 2,3 Ac et DH 2,5 Ac que pour les DH 2,4 Ac et DH 2,6 Ac, ce qui semble indiquer que la chélation est légèrement moins forte lorsque le deuxième OH est en position méta (par rapport au groupement carbonyle). Ce début d'étude des interactions spécifiques soluté-solvant sera complété par les résultats obtenus en spectroscopie ultraviolette.

1-1-2 : Etude Spectrophotométrique
des Associations
DH Ac - Acétone et
DH Ac - Diméthylsulfoxyde

- 1) - Introduction :

Avant l'étude des constantes de dissociation des groupements hydroxyles acides et des constantes de basicité des DH Ac, il est intéressant d'évaluer le pouvoir "donneur de protons" de ces molécules en présence d'accepteurs dans des solvants non dissociants. Les mesures des constantes d'association dans une série de composés fournissent des renseignements utiles pour la comparaison des structures des molécules.

D'un point de vue général, tous les types d'association tels que formation de complexes par transfert de charge, équilibre de transfert de protons, formation de paires d'ions, etc..., sont représentés par une réaction d'équilibre du type



De nombreuses techniques telles que conductance, mesure de solubilité, RMN sont utilisées pour l'étude de cette réaction. Les méthodes spectrophotométriques se révèlent souvent les mieux adaptées au problème par leur simplicité et la facilité de leur mise en oeuvre ; en outre, elles ne perturbent pas le système étudié et sont adaptables à un large domaine de concentrations.

Une des premières méthodes de détermination de constantes, proposée par BENESI et HILDEBRAND (13), constitue la base de toutes les études postérieures. Des traitements plus rigoureux ont été proposés par la suite (14 à 19) ; ils

permettent de calculer les constantes de plusieurs équilibres simultanés. La plupart de ces méthodes utilisant des résultats expérimentaux de spectroscopie visible et U. V.

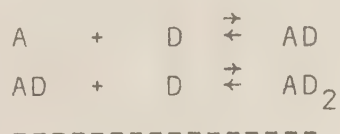
La spectroscopie infrarouge permet également de calculer des constantes d'équilibre ; les bases algébriques des méthodes sont identiques à celles utilisées en U. V. Nous citerons quelques travaux effectués par emploi de la spectrophotométrie infrarouge dans le cas du phénol et de quelques-uns de ses dérivés substitués (20 à 24).

- 2) - Méthodes de détermination des constantes d'association

Les très faibles solubilités des DH Ac dans les solvants inertes, tels que l'hexane ou le tétrachlorure de carbone, rend très imprécise toute spectrophotométrie infrarouge, les bandes d'absorption étant de trop faible intensité. Par contre, la spectroscopie ultraviolette nous a permis d'étudier les complexes d'association formés entre les DH Ac et des corps accepteurs de proton. L'étude du rôle accepteur des DH Ac vis-à-vis des donneurs tels que le phénol ne peut être aisément effectuée ; en effet, comme nous le verrons dans l'exposé de la méthode, la concentration en accepteur doit être très supérieure à celle en donneur et les faibles solubilités des DH Ac interdisent l'obtention de solutions suffisamment concentrées.

a) - Associations bimoléculaires

- En solution très diluée, on exclue la possibilité d'une association entre molécules de donneur. On peut cependant considérer plusieurs équilibres d'association entre des composés donneur et accepteur ; on les représente par des équations du type :



Des études du système phénol-acétone (23) montrent que l'on peut déterminer deux constantes correspondant à deux équilibres successifs. Cependant, la réaction qui met en jeu deux molécules de donneur est très défavorisée par rapport à celle conduisant au complexe monomoléculaire et l'erreur faite en négligeant le second équilibre dans le calcul de la constante du premier n'est pas supérieure aux imprécisions expérimentales importantes dans toutes ces méthodes.

Dans notre cas, la difficulté de détermination des constantes provient du fait que l'on ne peut caractériser le complexe formé par une bande d'absorption ultraviolette. Ce complexe n'existe, en solution, qu'en présence des molécules de donneur et d'accepteur car sa réaction de formation est équilibrée. Il faudrait une concentration en accepteur très forte pour que la concentration du donneur puisse être négligée devant celle du complexe ; mais alors nous n'aurions plus une solution en solvant inerte mais dans un mélange (solvant inerte + accepteur en forte proportion).

Bien souvent les coefficients d'absorption du donneur et des complexes ne sont pas très différents et, au fur et à mesure que le donneur disparaît il est remplacé par le complexe dont l'absorption est voisine. On enregistre, en définitive, des glissements de bande résultant de la décroissance de l'intensité de la bande d'absorption du donneur et de la croissance simultanée de celle de la bande d'absorption du complexe.

Soit l'équilibre $A + D \rightleftharpoons AD$

La constante s'écrit $K = \frac{C_{AD}}{C_A \cdot C_D}$

C_A , C_D , C_{AD} : concentrations en accepteur, donneur et complexe à l'équilibre. Soient C_A^0 et C_D^0 les concentrations initiales ; on peut écrire

$$C_A^0 = C_A + C_{AD}$$

$$C_D^0 = C_D + C_{AD}$$

Si on excite le donneur par une radiation que l'accepteur n'absorbe pas et si la loi de BEER est vérifiée pour le donneur, on a :

$$Y = \epsilon_D \cdot C_D + \epsilon_{AD} \cdot C_{AD} = \epsilon_{AD} \cdot C_{AD} + \epsilon_D (C_D^0 - C_{AD})$$

Y : densité optique mesurée à la longueur d'onde choisie.

On pose : $Y_D^0 = \epsilon_D \cdot C_D^0$

Alors $Y = (\epsilon_{AD} - \epsilon_D) C_{AD} + Y_D^0$

et
$$C_{AD} = \frac{Y - Y_D^0}{\epsilon_{AD} - \epsilon_D}$$

Si les conditions expérimentales sont telles que l'on ait un grand excès d'accepteur par rapport au donneur, on peut faire l'approximation

$$C_A = C_A^0 - C_{AD} \approx C_A^0$$

La constante d'équilibre s'écrit alors

$$K = \frac{C_{AD}}{C_A^0 (C_D^0 - C_{AD})} \quad \text{ou} \quad K^{-1} = \frac{C_A^0 C_D^0}{C_{AD}} - C_A^0$$

Et par suite :

$$K^{-1} = \frac{C_A^{\circ} \cdot C_D^{\circ}}{Y - Y_D^{\circ}} (\epsilon_{AD} - \epsilon_D) - C_A^{\circ}$$

soit :

$$\frac{C_D^{\circ}}{Y - Y_D^{\circ}} = \frac{1}{K(\epsilon_{AD} - \epsilon_D)C_A^{\circ}} + \frac{1}{(\epsilon_{AD} - \epsilon_D)}$$

La fonction $\frac{C_D^{\circ}}{Y - Y_D^{\circ}} = f\left(\frac{1}{C_A^{\circ}}\right)$ est représentée par une droite dont l'ordonnée à l'origine détermine le terme $(\epsilon_{AD} - \epsilon_D)$ qui, compte tenu de la valeur de la pente de la droite, permet d'atteindre K.

Il est possible de conduire les calculs différemment et d'obtenir, à partir des mêmes valeurs expérimentales, une représentation linéaire différente dont l'exploitation fournit les grandeurs K et ϵ_{AD} . En effet, si l'on exprime C_D et C_{AD} en fonction des densités optiques, l'expression de K devient

$$K = \frac{1}{C_A^{\circ}} \times \frac{Y - Y_D^{\circ}}{\epsilon_{AD} \cdot C_D^{\circ} - Y}$$

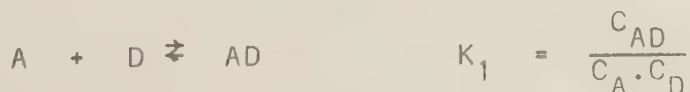
ce qui conduit à l'expression $Y = \epsilon_{AD} \cdot C_D^{\circ} - \frac{(Y - Y_D^{\circ})}{C_A^{\circ}} \times \frac{1}{K}$

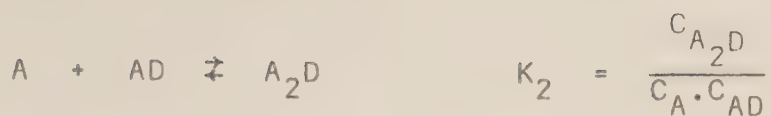
La fonction $Y = f\left\{\frac{Y - Y_D^{\circ}}{C_A^{\circ}}\right\}$ est représentée par une droite qui permet le calcul de K et ϵ_{AD} .

Nous avons utilisé les deux méthodes graphiques. Elles conduisent évidemment à des valeurs de K voisines, compte tenu de la précision expérimentale.

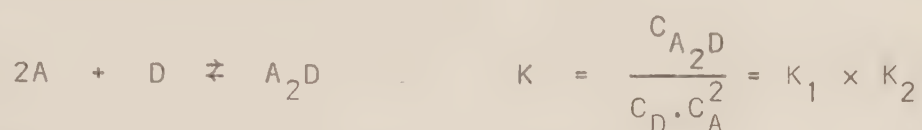
b) - Associations trimoléculaires

- Lorsque les molécules possèdent deux groupements hydroxyles libres il est indispensable d'envisager deux équilibres





Si l'on suppose que la concentration en AD est faible en présence d'un excès d'accepteur il est possible de considérer que l'on a un seul équilibre



Cette constante globale K peut être déterminée par un calcul identique à celui effectué pour les associations bimoléculaires. On obtient deux expressions qui permettent le calcul.

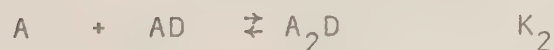
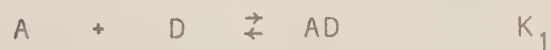
$$\text{Soit} \quad \frac{C_D^0}{Y - Y_D^0} = \frac{1}{K(\epsilon_{A_2D} - \epsilon_D)C_A^0{}^2} + \frac{1}{\epsilon_{A_2D} - \epsilon_D}$$

$$\text{et} \quad Y = \epsilon_{A_2D} \cdot C_D^0 - \frac{Y - Y_D^0}{K} \times \frac{1}{(C_A^0)^2}$$

La détermination des constantes K_1 et K_2 est beaucoup plus difficile. Dans le cas général, à condition de connaître la concentration en accepteur à l'équilibre, elles peuvent être calculées moyennant certaines approximations (17).

Dans le cas qui nous intéresse seules les concentrations initiales en donneur et accepteur sont accessibles et l'on doit adapter la méthode complexe dite "des tangentes" (25, 26).

Considérons simultanément les deux équilibres



La densité optique de la solution contenant A et D s'exprime par¹⁵⁻

$$Y = \epsilon_A \cdot C_A + \epsilon_D \cdot C_D + \epsilon_{AD} \cdot C_{AD} + \epsilon_{A_2D} \cdot C_{A_2D}$$

De plus : $C_D^0 = C_D + C_{AD} + C_{A_2D}$

$$C_A^0 = C_A + C_{AD} + C_{A_2D}$$

Donc : $Y = Y_A^0 + Y_D^0 - C_{AD}(\epsilon_A + \epsilon_D - \epsilon_{AD}) - C_{A_2D}(\epsilon_D + 2\epsilon_A - \epsilon_{A_2D})$

Si l'on pose

$$Z = Y - Y_A^0 - Y_D^0$$

$$\Delta\epsilon_1 = \epsilon_{AD} - \epsilon_A - \epsilon_D$$

$$\Delta\epsilon_2 = \epsilon_{A_2D} - 2\epsilon_A - \epsilon_D$$

$$Z = \Delta\epsilon_1 \cdot C_{AD} + \Delta\epsilon_2 \cdot C_{A_2D}$$

Considérons la dérivée de Z par rapport à C_A^0

$$\frac{dZ}{dC_A^0} = \Delta\epsilon_1 \frac{dC_{AD}}{dC_A^0} + \Delta\epsilon_2 \frac{dC_{A_2D}}{dC_A^0}$$

A la limite, lorsque $C_A^0 \rightarrow 0$, on peut écrire :

$$\lim_{C_A^0 \rightarrow 0} \frac{dZ}{dC_A^0} = \Delta\epsilon_1 \lim_{C_A^0 \rightarrow 0} \frac{dC_{AD}}{dC_A^0} + \Delta\epsilon_2 \lim_{C_A^0 \rightarrow 0} \frac{dC_{A_2D}}{dC_A^0}$$

Si $C_A^0 \rightarrow 0$ le deuxième terme de la partie droite de l'équation tend vers 0. En effet, pour l'équilibre de formation du complexe A_2D on peut écrire :



D'où : $C_{A_2D} = K(C_D^0 - C_{A_2D})(C_A^0 - 2C_{A_2D})^2$

$$\frac{dC_{A_2D}}{dC_A^0} = \frac{2K(C_D^0 - 2C_{A_2D})}{K(C_D^0 - 2C_{A_2D}) + 4K(C_A^0 - C_{A_2D}) + (C_D^0 - 2C_{A_2D})^{-1}}$$

Par dérivation, on obtient :

$$\frac{dC_{A_2D}}{dC_A^0} = \frac{2K(C_D^0 - C_{A_2D})}{K(C_A^0 - 2C_{A_2D}) + 4K(C_D^0 - C_{A_2D}) + (C_A^0 - 2C_{A_2D})^{-1}}$$

$$\text{Si } C_A^0 \rightarrow 0 \quad \frac{dC_{A_2D}}{dC_A^0} = \frac{2KC_D^0}{KC_A^0 + 4KC_D^0 + \frac{1}{C_A^0}} \rightarrow 0$$

Il vient donc :

$$\lim_{C_A^0 \rightarrow 0} \frac{dZ}{dC_A^0} = \Delta\epsilon_1 \lim_{C_A^0 \rightarrow 0} \frac{dC_{AD}}{dC_A^0}$$

Pour exprimer $\frac{dC_{AD}}{dC_A^0}$, considérons l'équation d'équilibre

$$K_1 (C_A^0 - C_{AD}) (C_D^0 - C_{AD}) - C_{AD} = 0$$

$$\text{D'où} \quad \frac{dC_{AD}}{dC_A^0} = \frac{K_1 (C_D^0 - C_{AD})}{1 + K_1 (C_A^0 + C_D^0 - 2C_{AD})}$$

$$\text{Par suite :} \quad \lim_{C_A^0 \rightarrow 0} \frac{dC_{AD}}{dC_A^0} = \frac{K_1 \cdot C_D^0}{1 + K_1 \cdot C_D^0}$$

$$\text{Et} \quad \lim_{C_A^0 \rightarrow 0} \frac{dZ}{dC_A^0} = \frac{\Delta\epsilon_1 \cdot K_1 \cdot C_D^0}{1 + K_1 \cdot C_D^0}$$

On constate que la pente de la tangente à l'origine de la courbe $Z = f(C_A^0)$ ne dépend que du premier équilibre d'association.

$$\text{Si l'on pose : } \lim_{C_A^0 \rightarrow 0} \frac{dZ}{dC_A^0} = u \quad \text{alors} \quad \frac{1}{C_D^0} = \Delta\epsilon_1 \times \frac{1}{u} - K_1$$

La méthode consiste donc à tracer les courbes $Z = f(C_A^0)$ ou $Y = f(C_A^0)$ pour plusieurs valeurs de C_D^0 , ce qui permet de déterminer autant de valeurs de u en prenant les tangentes de ces

courbes. On trace ensuite la droite expérimentale $\frac{1}{C_D^0} = f(\frac{1}{u})$ pour déterminer K_1 par mesure de l'ordonnée à l'origine. Nous avons souvent constaté que la courbe $Y = f(C_A^0)$ est linéaire dans sa première partie, ce qui facilite le tracé de la tangente à l'origine.

- 3) - Résultats Expérimentaux

Les DH Ac peuvent être classées en deux groupes :

- Celles ne possédant qu'un seul groupement hydroxyle capable d'entrer dans la formation d'un complexe ; ce sont les DH AC chélatées.
- Celles possédant deux groupements hydroxyles susceptibles de former deux complexes, c'est-à-dire les DH 3,4 Ac et DH 3,5 Ac.

La formation de complexes entre donneur et accepteur se traduit par un déplacement du spectre d'absorption des DH Ac. Ce déplacement est souvent faible et le choix des longueurs d'onde permettant les meilleures mesures est déterminé par l'écart maximum existant entre les spectres des donneurs et ceux des complexes. Comme nous l'avons vu en établissant les équations, une simplification apparaît si l'accepteur de proton n'absorbe pas à la longueur d'onde de travail choisie ; dans la majorité des cas nous avons pu réaliser cette condition. Quelquefois cependant, nous avons dû tenir compte de l'absorption de l'acétone mais celle-ci restait toujours faible.

La loi de BEER a pu être vérifiée dans tous les cas pour les solutions de DH Ac mais nous n'avons pu confirmer sa validité pour les complexes car ceux-ci ne peuvent être isolés.

- ✓ La mesure des densités optiques des diverses solutions est
- ✓ essentiellement liée à la précision de lecture sur le spectro-

photomètre et, lorsque les absorptions du donneur de protons et du complexe sont peu différentes comme nous l'avons souvent constaté, une faible imprécision sur la densité optique peut se traduire par une erreur assez importante sur la position des points représentatifs qui déterminent les droites expérimentales. Pour minimiser cette erreur, nous avons fait des séries de lectures pour une même solution aux différentes longueurs d'onde et déterminé ainsi une valeur moyenne à partir de laquelle les calculs ont été effectués. Malgré cela, l'erreur commise sur la détermination des constantes d'équilibre est relativement importante mais n'excède souvent pas celles que nous avons relevées dans la littérature concernant les mêmes types de calcul basés sur des mesures spectrophotométriques. Nous avons pu constater, en outre, que l'imprécision sur les concentrations en donneur et accepteur est totalement négligeable devant l'erreur de lecture des densités optiques.

Les principaux résultats concernant l'acétone sont rassemblés dans les tableaux II à IV pour les DH 2,3 Ac, DH 2,5 Ac et DH 2,6 Ac. Un exemple de tracé de courbe expérimentale est donné sur la figure 1 pour ce qui concerne la DH 2,4 Ac.

Les résultats relatifs à la DH 2,5 Ac pour laquelle deux constantes d'équilibre ont été déterminées figurent dans les tableaux V à VII et la méthode des tangentes est illustrée par les figures 2 et 3.

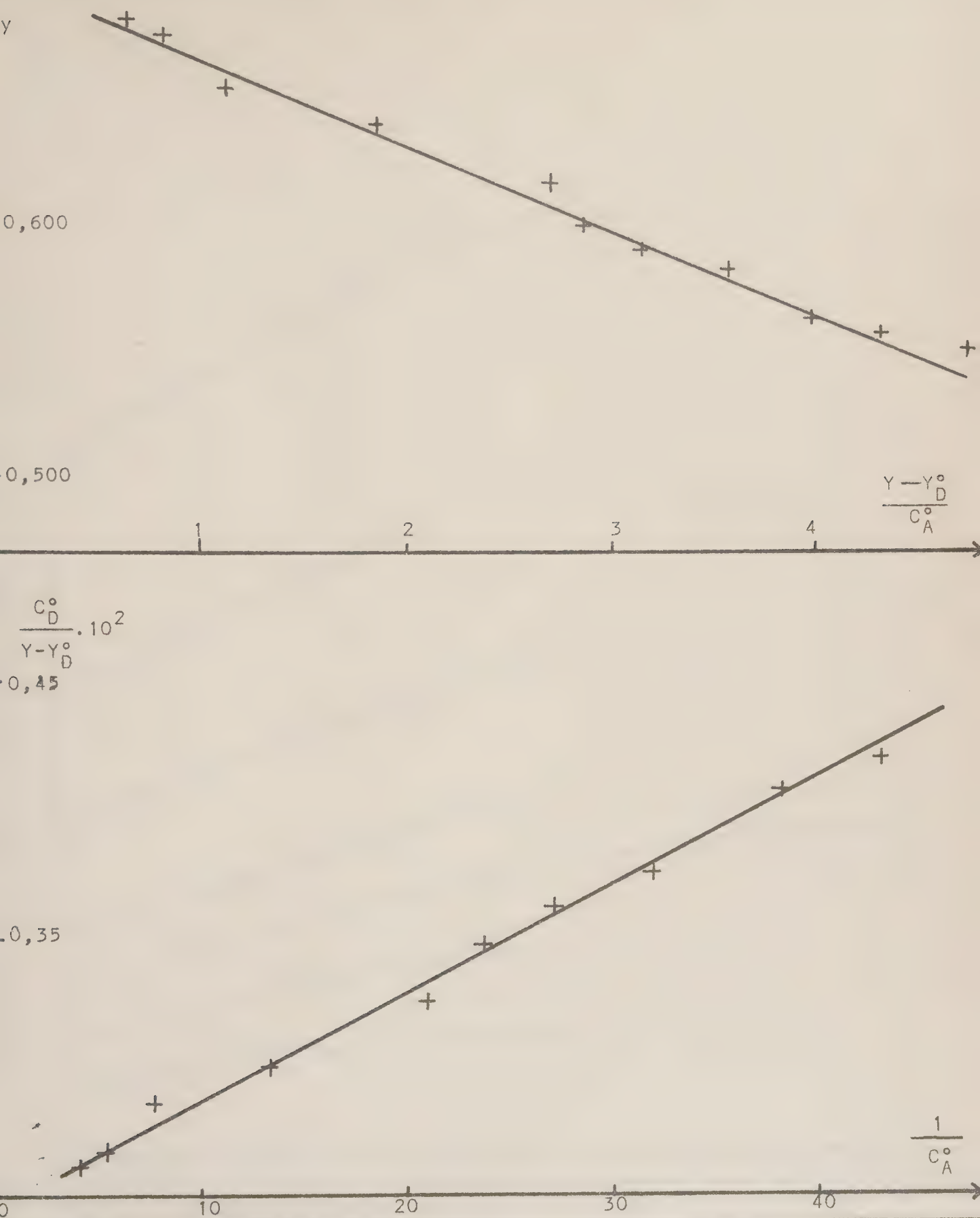


FIGURE 1 : Détermination de la constante d'association de la DH2,4Ac avec l'acétone.

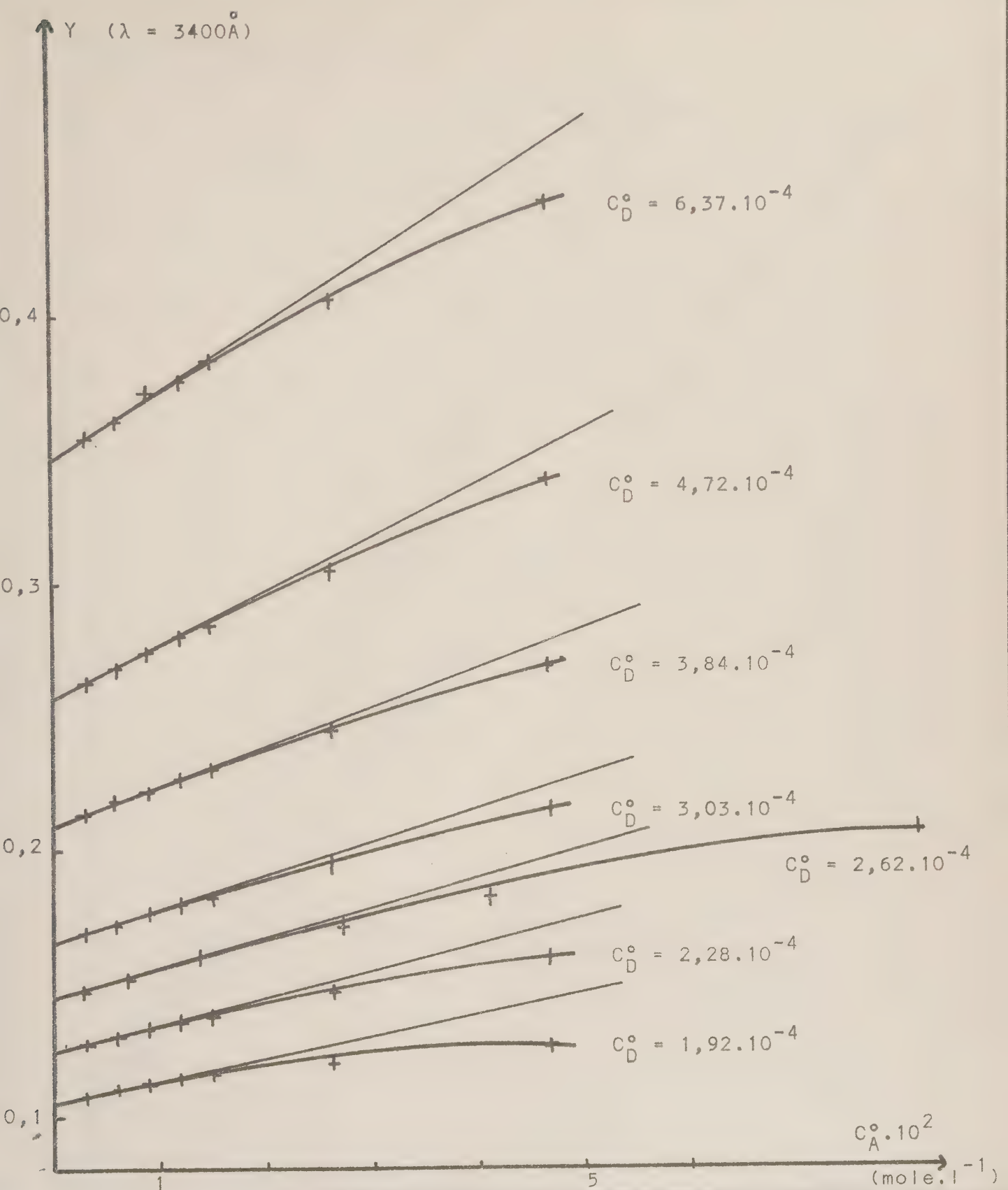


FIGURE 2 : Complexes DH_{3,5}Ac - acétone. Détermination des tangentes à l'origine.

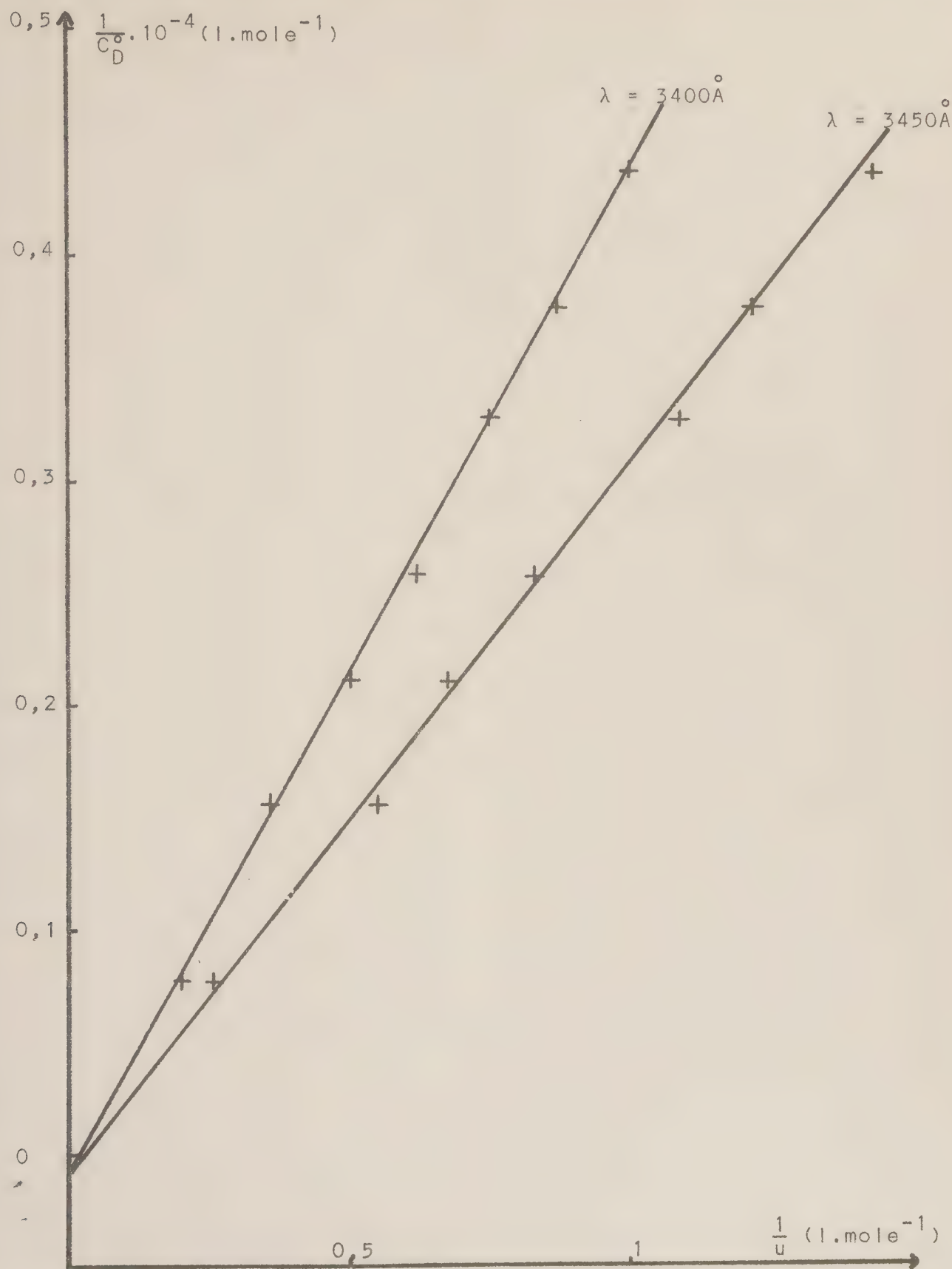


FIGURE 3 : Complexes DH_{3,5}Ac - acétone. Détermination de la constante K_1 .

T A B L E A U I I

Valeurs de Y pour le mélange DH 2 3 Ac-acétone

dans l'hexane - $C_D^{\circ} = 6,00 \cdot 10^{-4} M$

$C_A^{\circ} \cdot 10^2$ (mole.l ⁻¹)	Y (3700 Å)	Y (3750 Å)	Y (3800 Å)
0	0,602	0,416	0,254
10,90	0,628	0,443	0,274
13,08	0,632	0,448	0,277
14,11	0,635	-	-
16,35	0,640	0,454	0,285
19,07	0,646	0,460	-
21,80	0,655	0,465	0,291
26,16	0,660	0,472	0,299
32,70	0,680	0,484	0,311
43,60	0,695	0,499	0,328

T A B L E A U I I I

Valeurs de Y pour le mélange DH 2 5 Ac-acétone

dans l'hexane - $C_D^0 = 3,20 \cdot 10^{-5} M$ (cuves de 4cm)

$C_A^0 \cdot 10^2$ (mole.l ⁻¹)	Y (3800 Å)	Y' (3850 Å)	Y (3900 Å)
0	0,311	0,219	0,138
1,635	0,350	0,265	0,183
2,725	0,365	0,283	0,200
3,815	0,372	0,294	0,213
5,99	0,390	0,312	0,231
7,09	0,398	0,324	0,241
9,26	0,403	0,328	0,248
12,53	0,410	0,334	0,258
23,4	0,422	0,350	0,267

T A B L E A U I V

Valeurs de Y pour le mélange DH 2 6 Ac-acétone

dans l'hexane - $C_D^0 = 3,02 \cdot 10^{-4} M$

$C_A^0 \cdot 10^2$ (mole.l ⁻¹)	Y (3500 Å)	Y (3550 Å)	Y (3600 Å)	Y (3650 Å)
0	0,604	0,456	0,320	0,190
1,090	0,683	0,534	0,392	0,255
1,363	0,697	0,544	0,402	0,264
1,63	0,705	0,555	0,411	0,270
1,91	0,713	0,564	0,420	0,278
2,45	0,719	0,574	0,428	0,284
3,54	0,730	0,588	0,446	0,296
6,27	0,758	0,612	0,458	0,312
11,72	0,774	0,626	0,474	0,330

T A B L E A U V

, Valeurs de Y pour le mélange DH 3 5 Ac-acétone
dans le benzène - Détermination de K

$C_D^0 = 5,70 \cdot 10^{-4} M$		$C_D^0 = 4,02 \cdot 10^{-4} M$		$C_D^0 = 2,94 \cdot 10^{-4} M$	
C_A^0 (mole.l ⁻¹)	Y (3400 Å)	C_A^0 (mole.l ⁻¹)	Y (3450 Å)	C_A^0 (mole.l ⁻¹)	Y (3500 Å)
0	0,310	0	0,221	0	0,072
0,367	0,575	0,367	0,396	0,365	0,178
0,392	0,585	0,392	0,401	0,384	0,182
0,435	0,593	0,435	0,410	0,418	0,185
0,475	0,604	0,475	0,416	0,470	0,191
0,544	0,613	0,544	0,425	0,538	0,195
0,639	0,626	0,639	0,436	0,626	0,198
0,816	0,636	0,816	0,444	0,707	0,203
1,088	0,645	1,088	0,457	0,835	0,206

T A B L E A U VI

Valeurs de γ pour le mélange DH 3 5 Ac-acétone

dans le benzène - $\lambda = 3400 \text{ \AA}$ - Détermination de K_1

$C_A \cdot 10^{-2} \rightarrow$ mole.l ⁻¹	0	0,254	0,588	0,882	1,18	1,47	2,60	4,65
$C_D \cdot 10^{-4} \leftarrow$ mole.l ⁻¹								
1,92	0,105	0,107	0,110	0,112	0,114	0,115	0,119	0,126
2,28	0,124	0,126	0,130	0,133	0,136	0,138	0,147	0,160
3,03	0,165	0,169	0,172	0,176	0,180	0,182	0,195	0,216
3,84	0,209	0,214	0,219	0,222	0,228	0,231	0,246	0,270
4,72	0,257	0,263	0,269	0,275	0,281	0,285	0,306	0,341
6,37	0,347	0,355	0,362	0,373	0,377	0,385	0,408	0,446
13,0	0,708	0,722	0,740	0,748	0,764	0,774	0,810	0,890

T A B L E A U V I I

Valeurs de u (pente des tangentes) pour les mélanges

DH 3 5 Ac-acétone dans le benzène

	$\lambda = 3400 \text{ Å}$		$\lambda = 3450 \text{ Å}$	
$C_D^\circ \cdot 10^{-4}$ (mole.l ⁻¹)	u	$\frac{1}{u}$	u	$\frac{1}{u}$
1,92	0,85	1,18	-	-
2,28	1,00	1,0	0,69	1,44
3,03	1,33	0,75	0,92	1,09
3,84	1,61	0,62	1,20	0,83
4,72	2,0	0,50	1,64	0,67
6,37	2,8	0,36	1,82	0,55
13,0	5,0	0,20	4,0	0,25

- 4) - Discussion

Les valeurs moyennes des constantes d'équilibre de formation de complexe entre les DH Ac chélatées et l'acétone dans l'hexane à 25°C sont :

DH 2,3 Ac	K = 1 ± 0,3 litre.mole ⁻¹	
DH 2,4 Ac	K = 65 ± 3	-
DH 2,5 Ac	K = 26 ± 2	-
DH 2,6 Ac	K = 64 ± 4	-

La détermination expérimentale de K et ϵ_{AD} permet de calculer la concentration du complexe à l'équilibre en fonction de la concentration en acétone. Nous donnons un exemple de variation de C_{AD} pour chaque DH Ac.

	DH 2,3 Ac		DH 2,4 Ac		DH 2,5 Ac		DH 2,6 Ac	
$\lambda (\text{\AA})$	3750		3400		3850		3550	
ϵ_D	700		1000		1700		1500	
ϵ_{AD}	1200		1400		2900		2200	
$C_D^0 \cdot 10^4 (\text{mole.l}^{-1})$	6,00		4,20		0,32		3,02	
$C_A^0 \cdot 10^2 (\text{mole.l}^{-1})$	10,90	43,60	2,044	23,84	1,63	23,4	1,090	11,72
$C_D \cdot 10^4 (\text{mole.l}^{-1})$	5,41	4,2	2,40	0,25	0,22 ₅	0,04	1,78	0,35
$C_{AD} \cdot 10^4 (\text{mole.l}^{-1})$	0,59	1,8	1,80	3,95	0,09 ₅	0,28	1,24	2,67

On constate que les coefficients d'absorption spécifiques des complexes sont assez différents de ceux des DH Ac mais que, même pour des solutions contenant mille fois plus d'accepteur que de donneur, la concentration de celui-ci n'est jamais négligeable.

Quelques mesures à une seule longueur d'onde pour des solutions DH Ac - DMSO dans l'hexane nous ont conduit aux constantes suivantes à 25°C :

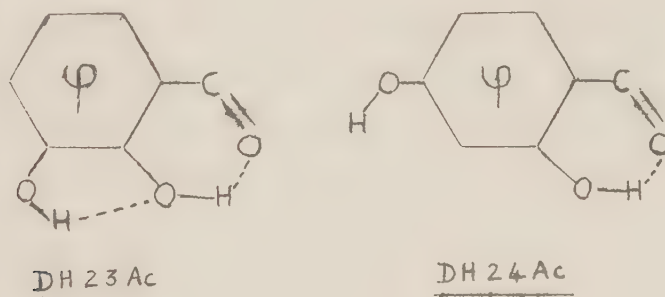
DH 2,3 Ac	K = 30 ± 2	litre.mole ⁻¹
DH 2,4 Ac	K = 850 ± 50	-
DH 2,5 Ac	K = 310 ± 30	-
DH 2,6 Ac	K = 790 ± 50	-

La formation de complexes entre les DH Ac et les composés basiques tels que l'acétone ou le DMSO est attribuée essentiellement à l'association par liaison hydrogène. De tels complexes ont été étudiés pour les solutions phénol-acétone (23, 27), phénol-DMSO (27, 28), phénol-ethers (29) et leur formation est toujours la conséquence de l'existence de la liaison H. Par mesures de moments dipolaires des complexes formés, LINDBERG (28) précise qu'il n'existe pas de forts déplacements de charges dans les liaisons -OH --- DMSO.

Dans la série des DH Ac chélatées il est intéressant de comparer les constantes d'équilibres d'association aux constantes de dissociation acide dans l'eau (nous avons déterminé ces dernières et les mentionnerons dans la suite du texte). Bien que les solvants soient différents, on constate que les molécules les plus associées aux accepteurs de protons sont les plus dissociées dans l'eau. Ainsi le caractère acide des groupements hydroxyles est une propriété spécifique de la molécule neutre et l'influence du solvant ne modifie pas la classification qui peut être établie sur la base des conjugaisons et distributions de charge dans la molécule.

Il existe cependant une anomalie caractéristique dans le cas de la DH 2,3 Ac. Alors que son pK_a dans l'eau est sensiblement égal à celui de la DH 2,5 Ac, sa constante d'association avec l'acétone ou le DMSO dans un solvant inerte tel que l'hexane est très inférieure à la constante correspondante de la DH 2,5 Ac. En fait, cette inversion peut être expliquée simplement en supposant l'existence d'une chélation entre l'hydrogène de l'hydroxyle en position 3 et l'oxygène du groupement OH placé en position 2 ; si l'on ajoute un accepteur de proton dans la solution, il y a compétition dans la formation du pont hydrogène entre l'accepteur et l'hydroxyle 2. Dans les molécules des autres DH Ac les OH en position 4, 5 et 6 sont libres, si l'on suppose qu'il n'y a pas d'auto-association en solution diluée, et peuvent facilement se lier à l'acétone et au DMSO.

Nous avons représenté ci-dessous les schémas montrant la différence entre la DH 2,3 Ac et les isomères chélatés.



Par contre, lorsque la DH 2,3 Ac est en solution aqueuse, la chélation 2-3 est détruite au profit d'une solvation par les molécules d'eau et la molécule a un comportement semblable à celui de ses isomères.

Nous avons déjà constaté cette anomalie de la DH 2,3 Ac par étude infrarouge en solution dans le tétrachlorure de carbone. Un phénomène semblable a été mis en évidence pour

les pyridil-alcanols pour lesquels la liaison intramoléculaire de l'hydroxyle avec les électrons π du cycle, qui existe dans CCl_4 , disparaît lorsqu'on ajoute du méthanol au profit d'une liaison intermoléculaire (30).

D'autre part, si l'on compare les constantes d'association des DH Ac avec les deux accepteurs étudiés, on constate que le rapport $\frac{K_{\text{DMSO}}}{K_{\text{acétone}}}$ est voisin de 12 ou 13 pour les DH 2,4 Ac, DH 2,5 Ac et DH 2,6 Ac et se rapproche de 30 pour la DH 2,3 Ac. Cela montre que la force basique du DMSO est supérieure à celle de l'acétone et que, pour la DH 2,3 Ac, la compétition entre accepteur et hydroxyle 2 se fait plus au bénéfice du DMSO que de l'acétone.

L'étude des donneurs possédant deux fonctions hydroxyles libres n'a pu être effectuée dans les solvants inertes à cause de leur solubilité extrêmement faible. Cependant le benzène nous a permis d'obtenir des solutions suffisamment concentrées pour être étudiées par spectroscopie ultraviolette. La DH 3,5 Ac est pratiquement insoluble dans l'hexane et nous avons dû utiliser le benzène comme solvant. Les deux constantes déterminées en présence d'acétone sont à 25°C.

$$K_1 = 60 \pm 15 \text{ litre.mole}^{-1}$$

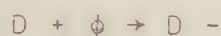
$$K = 22 \pm 2$$

Il est alors possible de calculer la constante K_2 du deuxième équilibre d'association ($A + AD \rightleftharpoons A_2D$) et l'on trouve :

$$K_2 = \frac{K}{K_1} = 0,4 \pm 0,1 \text{ litre.mole}^{-1}$$

Il est malheureusement difficile d'établir des comparaisons entre les résultats obtenus dans des solvants différents et les constantes relatives à la DH 3,5 Ac ne peuvent être rapportées au

solvant hexane. Pour confirmer cette impossibilité nous avons déterminé la constante d'association de la DH 2,5 Ac avec l'acétone dans le benzène ; nous avons obtenu $K = 6 \pm 0,5 \text{ l.mole}^{-1}$ alors que dans l'hexane $K = 26 \pm 2 \text{ l.mole}^{-1}$. Cette différence entre les valeurs de K est compréhensible si l'on suppose que le benzène se comporte lui-même comme un accepteur de protons. Ainsi les équilibres que l'on doit envisager sont :



La liaison hydrogène que le donneur peut échanger avec les électrons π du benzène change totalement l'aspect du problème de détermination des constantes donneur-accepteur.

1 - 2

MESURES EN SOLVANT AQUEUX

1-2-1 : Constantes d'acidité des DH Ac

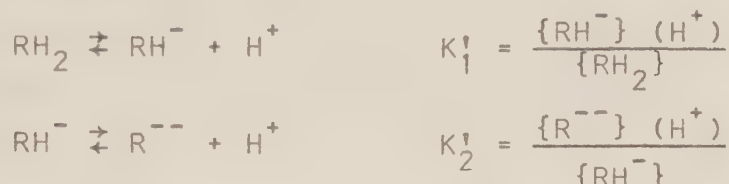
- 1) - Généralités

Comme conséquence de la très faible solubilité de certaines DH Ac dans l'eau, les mesures potentiométriques sont apparues difficiles ; nous avons préféré utiliser une méthode spectrophotométrique d'absorption pour déterminer les constantes de dissociation. Dans la suite de ce travail, nous déterminerons ces constantes dans des mélanges hydro-organiques ; leurs valeurs dans l'eau pourront être obtenues par extrapolation à pourcentage de solvant organique nul ; nous pourrons ainsi comparer ces valeurs à celles obtenues dans l'étude ci-après.

Par contre, pour les DH 3,4 Ac et DH 3 5,Ac, suffisamment solubles dans l'eau, seule la méthode potentiométrique

a été utilisée et sera exposée dans le chapitre II.

Si la molécule de DH Ac, qui possède deux groupements acides, est représentée par RH_2 deux équations d'équilibre de dissociation peuvent être écrites :



les parenthèses et les crochets représentent respectivement les activités et les concentrations des différentes espèces.

A partir des constantes de dissociation apparentes K_1' et K_2' dont les valeurs peuvent être déterminées expérimentalement, on accède aux constantes vraies par les relations

$$K_1 = K_1' - \frac{Y_{RH^-}}{Y_{RH_2}} \quad \text{et} \quad K_2 = K_2' - \frac{Y_{R^{--}}}{Y_{RH^-}}$$

Y_{RH^-} , $Y_{R^{--}}$, Y_{RH_2} expriment les facteurs d'activité molaires des espèces et peuvent être déterminés par l'équation de DEBYE-HÜCKEL applicable en solution diluée sous la forme

$$\log Y_i = \frac{-AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + \beta a_i \sqrt{I}}$$

I : force ionique de la solution, A et β constantes caractéristiques du solvant et de la température. a_i est la distance minimale d'approche des ions habituellement prise égale à $5\text{\AA}$ mais souvent considérée comme un paramètre variable avec le milieu et l'ion considéré.

- 2) - Principes de la spectrophotométrie

Pour la détermination des constantes de dissociation des DH Ac, deux cas sont à considérer.

2-a) - Les pK des deux fonctions acides de DH Ac ne sont pas suffisamment différents pour que l'on puisse envisager l'existence de la seule forme RH^- en solution. Dans un domaine de pH déterminé il y a mélange des trois formes RH_2 , RH^- , R^{--} .

Pour déterminer les constantes nous avons adopté la méthode de THAMER et VOIGT (31). Ce travail a fait l'objet d'une publication précédente (32). On rappelle que la densité optique d'une solution est définie par $D = \log \frac{I_0}{I} = 1 \cdot \sum \epsilon_i C_i$, la somme étant étendue à toutes les espèces en solutions (dans les limites de validité de la loi de BEER). l est l'épaisseur de la cuve de mesure. Pour une solution contenant toutes les formes il est possible d'écrire

$$D = \epsilon_{RH_2} C_{RH_2} + \epsilon_{RH^-} C_{RH^-} + \epsilon_{R^{--}} C_{R^{--}}$$

avec

$$C = C_{RH_2} + C_{RH^-} + C_{R^{--}}$$

La combinaison des équations précédentes avec celles traduisant les constantes apparentes de dissociation permet d'obtenir :

$$D = \frac{C \left\{ \epsilon_{RH_2} + \frac{K'_1}{(H^+)} \epsilon_{RH^-} + \frac{K'_1 K'_2}{(H^+)^2} \epsilon_{R^{--}} \right\}}{1 + \frac{K'_1}{(H^+)} + \frac{K'_1 K'_2}{(H^+)^2}}$$

Cette équation ne peut être appliquée qu'à des valeurs expérimentales obtenues pour une longueur d'onde. Le choix de celle-ci nous oblige à tracer les spectres des produits à différents pH. Une solution de la DH Ac dans HCl dilué nous permet d'obtenir le spectre de RH_2 (fig. 4), une solution dans NaOH diluée celui de R^{--} (fig. 4). Enfin l'étude d'une solution de pH intermédiaire à ceux des précédentes fournit le spectre du mélange $RH_2 + RH^- + R^{--}$ (fig. 4').

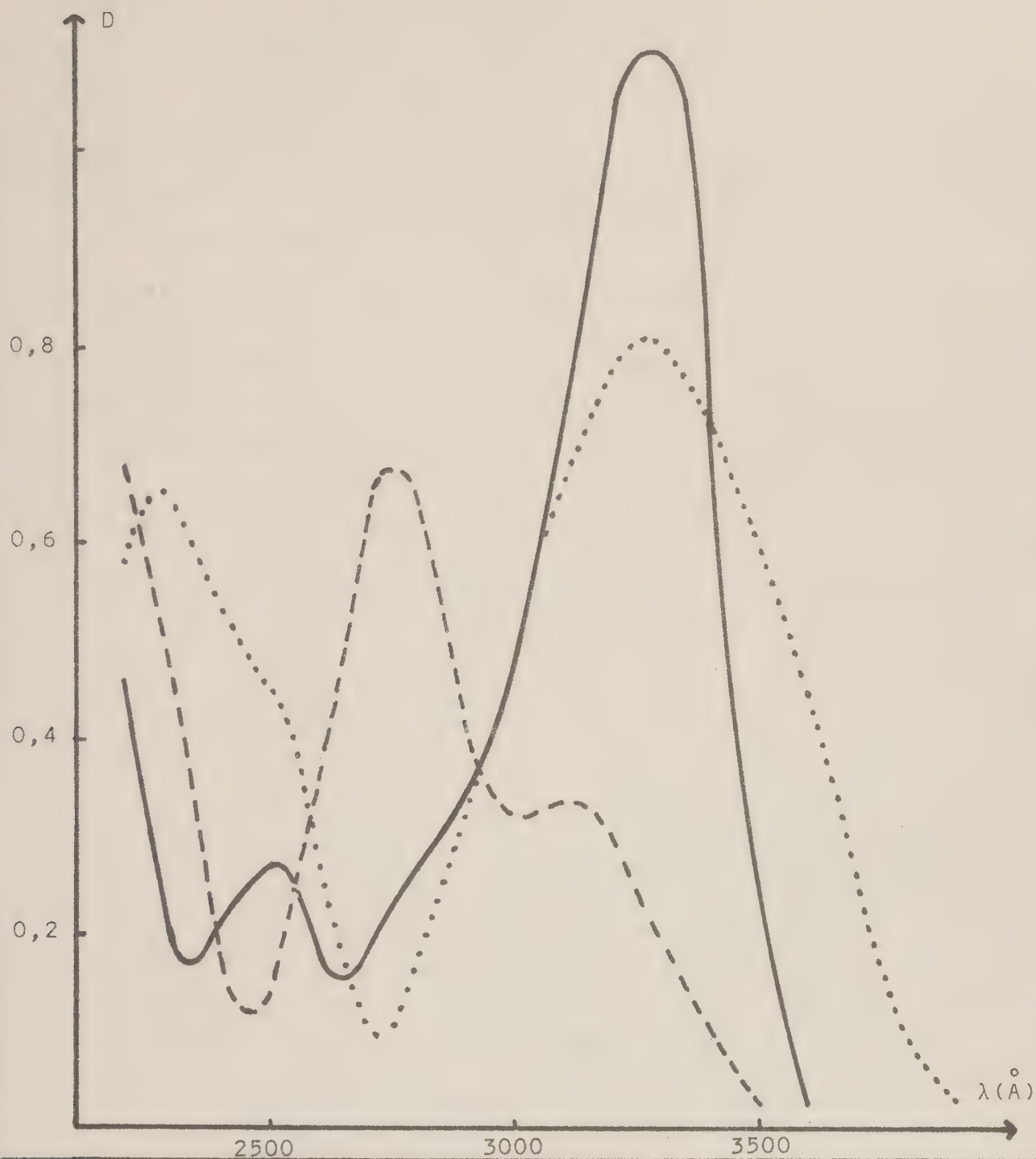


FIGURE 4 : Spectre d'absorption de la DH₂,4Ac dans l'eau ($C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

----- : solution HCl N/10.
 : solution NaOH N/10.
 ——— : solution tampon pH=8.

On choisit alors une longueur d'onde pour laquelle le mélange des formes absorbe plus ou absorbe moins que les solutions de RH_2 ou R^{--} . A cette longueur d'onde on étudie l'absorption de la solution en fonction de son pH en utilisant différents tampons comme solvants. On obtient des courbes $D = f(pH)$ qui présentent un minimum ou un maximum pour un pH situé entre deux domaines de pH où D reste constante et égale

soit à $D_1 = \epsilon_{RH_2} \times C$ pour les faibles pH où seul RH_2 existe.

soit à $D_3 = \epsilon_{R^{--}} \times C$ pour les pH élevés impliquant la seule présence de R^{--} (fig. 5). Les coordonnées de l'extremum sont D_m et pH_0 (correspondant à une activité a_0 des ions hydrogène).

On définit alors Δ tel que $pH = pH_0 + \Delta$ et les constantes K'_1 et K'_2 sont obtenues par :

$$K'_1 = \frac{a_0 (D_m - D_3)(D - D_1) - 10^{-\Delta} + (D_m - D_1)(D - D_3) 10^{+\Delta} - 2(D_m - D_1)(D_m - D_3)}{(D_m - D_3)(D_m - D)}$$

et

$$K'_1 K'_2 = a_0^2 \frac{(D_m - D_1)}{(D_m - D_3)}$$

2-b) - Lorsque les pK des deux fonctions acides des DH Ac sont suffisamment distincts pour que l'on puisse envisager l'existence de chacune des trois formes indépendamment des deux autres dans des zones de pH déterminées, l'analyse des variations de la densité optique avec le pH est plus simple (fig. 6). La courbe $D = f(pH)$ traduit l'existence de trois zones où la densité optique de la solution reste constante et égale

$$\text{soit à } D_1 = \epsilon_{RH_2} \times C$$

$$\text{soit à } D_2 = \epsilon_{RH^-} \times C$$

$$\text{soit à } D_3 = \epsilon_{R^{--}} \times C$$

Les zones intermédiaires permettent de calculer les valeurs de pK' .

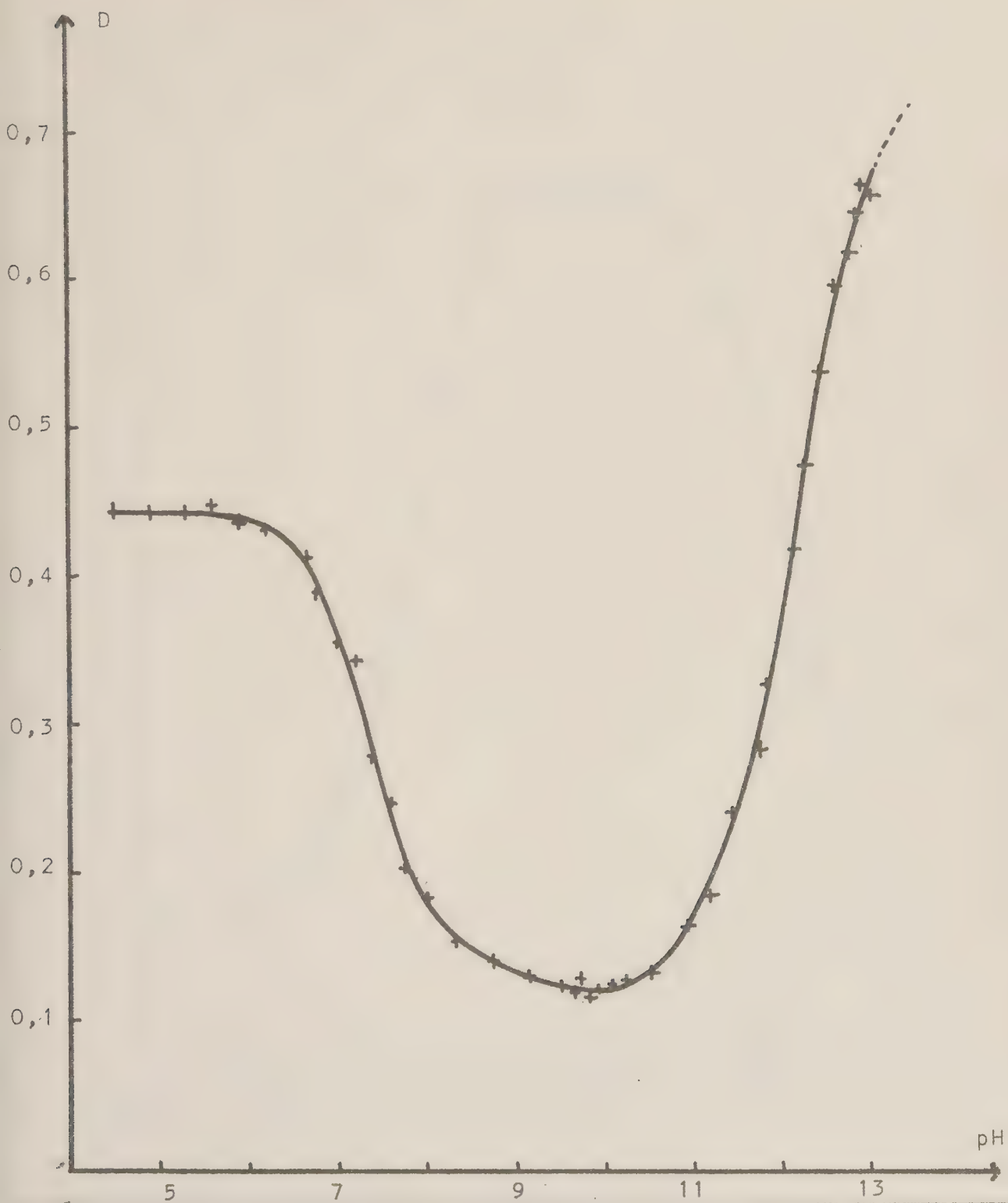


FIGURE 5 : $D=f(\text{pH})$ pour la $\text{DH}_{2,4}\text{Ac}$. ($C=5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda=2300 \text{ \AA}$).

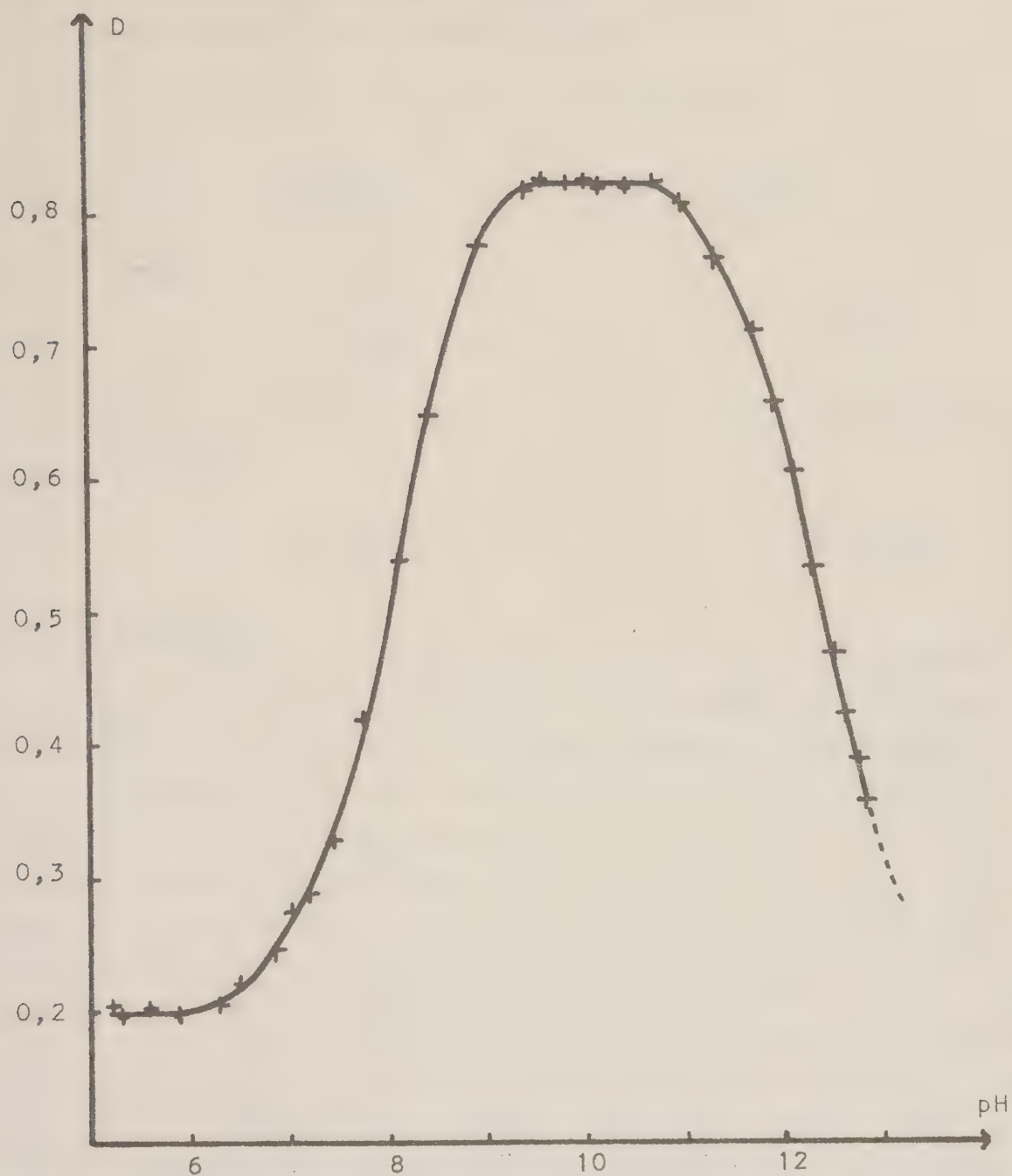


FIGURE 6 : $D=f(\text{pH})$ pour la $\text{DH}_{2,6}\text{Ac}$. ($C=2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\lambda=3700 \text{ \AA}$).

Dans un domaine où seules les formes RH_2 et RH^- sont en présence et à une longueur d'onde donnée, on écrit :

$$D = C_{RH_2} \times (\epsilon_{RH_2} - \epsilon_{RH^-}) + \epsilon_{RH^-} \times C_{RH_2}$$

d'où $C_{RH_2} = \frac{D-D_2}{\epsilon_{RH_2} - \epsilon_{RH^-}}$ et $C_{RH^-} = \frac{D_1-D}{\epsilon_{RH_2} - \epsilon_{RH^-}}$

ce qui permet d'obtenir :

$$K'_1 = (H^+) \frac{D_1-D}{D-D_2} \quad \text{ou} \quad pK'_1 = pH - \log \frac{D_1-D}{D-D_2}$$

Si seules les formes RH^- et R^{--} existent dans la solution, on détermine alors :

$$K'_2 = (H^+) \frac{D_2-D}{D-D_3} \quad \text{ou} \quad pK'_2 = pH - \log \frac{D_2-D}{D-D_3}$$

- 3) - Résultats

La DH 2,4 Ac présente deux pK voisins. L'analyse des variations des spectres d'absorption présentés sur la figure 4 doit être faite selon les principes exposés au paragraphe 2-a). Les différents pH ont été réalisés par des tampons phosphate de K, phosphate de Na et glycine-soude. La solubilité de la DH 2,4 Ac est suffisamment grande dans ces tampons pour que l'on puisse enregistrer des spectres. Le pH des tampons est contrôlé avec un pH-mètre utilisant une électrode de verre et une électrode au calomel. Toutes les mesures ont été faites à force ionique constante $I = 0,2$ obtenue par additions de quantités plus ou moins importantes de chlorure de potassium dans les différents tampons. Les forces ioniques de ces tampons ont été calculées dans l'eau grâce aux données de constantes d'ionisation de l'acide phosphorique et de la glycine (33).

Trois longueurs d'onde, à savoir $2300 \text{ \AA}$, $2600 \text{ \AA}$ et $3250 \text{ \AA}$ ont été successivement choisies pour tracer la courbe $D = f(pH)$. La fig. 5 montre cette courbe à $\lambda = 2300 \text{ \AA}$. Les valeurs des pK sont précisées dans le tableau VIII.

Les DH 2,3 Ac et DH 2,5 Ac présentent deux pK suffisamment distincts pour que l'on puisse analyser les spectres d'absorption enregistrés dans différents tampons selon la technique définie en 2-b). Il est à noter que ces DHAc se décomposent en milieu alcalin ($\text{pH} > 10$). La détermination des densités optiques de leurs solutions aqueuses a été obtenue par une étude cinétique ; les vraies valeurs de D sont obtenues par extrapolation de la courbe $D = f(\text{temps})$ au temps 0 pour chaque valeur de pH. La décomposition est lente ; l'extrapolation n'a posé aucun problème particulier car les densités optiques varient lentement en fonction du temps et, compte tenu de la précision de lecture sur le spectrophotomètre, elle peut souvent se faire linéairement.

La seconde constante de dissociation est très faible ; la seule forme R^{--} ne pourrait être obtenue en solution que pour des pH élevés ($\text{pH} > 12$) dont il est difficile de connaître la valeur avec précision. Ainsi la détermination de pK'_2 sur la courbe $D = f(\text{pH})$ est impossible car on ne peut atteindre le palier D_3 . Nous avons, dans ce cas, utilisé une équation dérivée des précédentes sous la forme :

$$D = D_3 + \frac{(\text{H}^+)}{K'_2} (D_2 - D)$$

La fonction $D = f\{(\text{H}^+)(D_2 - D)\}$ est représentée linéairement ; un exemple en est donné sur la figure 7 pour la DH 2,6 Ac. La pente de la droite nous fournit la valeur de K'_2 et l'ordonnée à l'origine détermine D_3 .

A partir de K'_1 et K'_2 nous avons obtenu les constantes thermodynamiques K_1 et K_2 à l'aide des corrections de facteurs d'activité. Nous avons, d'une part, calculé ces facteurs grâce à la loi de DEBYE-HÜCKEL et, d'autre part, nous les avons évalués par une méthode expérimentale basée sur des mesures de potentiométrie en solvants mixtes (voir chapitre II). Ces deux déterminations fournissent des valeurs compatibles et, à force ionique

$\epsilon=0,2$ nous retenons les valeurs $\log Y_{RH^-} = -0,1$ et $\log \frac{Y_{RH^-}}{Y_{RH^{--}}} = +0,25$

Nous avons pris les facteurs d'activité égaux à l'unité pour les molécules neutres (cf. Chap. II). Ainsi

$$pK_1 = pK'_1 + 0,10$$

$$pK_2 = pK'_2 + 0,25$$

Les résultats globaux sont rassemblés dans le tableau VIII

T A B L E A U VIII

	DH 2,3 Ac		DH 2,4 Ac			DH 2,5 Ac	DH 2,6 Ac		
ϵ	3650	3700	2300	2600	3250	4100	3700	3800	3900
α_1	0,300	0,236	0,444	0,366	0,245	0,056	0,202	0,101	0,046
α_2	0,580	0,610	-	-	-	0,560	0,824	0,888	0,838
α_3	0,420	0,485	0,690	0,284	1,34	0,260	0,256	0,196	0,136
α_m	-	-	0,120	0,128	0,70	-	-	-	-
H_0	-	-	9,85	9,80	9,92	-	-	-	-
K'_1	8,88	8,84	7,36	7,28	7,34	9,35	7,92	7,89	7,90
K'_2	13,15	13,11	12,10	12,18	12,13	12,90	12,43	12,48	12,38
$\overline{K'_1}$	8,86		7,33			9,35	7,90		
$\overline{K'_2}$	13,13		12,14			12,90	12,43		
K_1	8,96 $\pm$ 0,05		7,43 $\pm$ 0,05			9,45 $\pm$ 0,05	8,00 $\pm$ 0,05		
K_2	13,4 $\pm$ 0,1		12,4 $\pm$ 0,1			13,2 $\pm$ 0,1	12,7 $\pm$ 0,1		

Donnons, à titre indicatif, les constantes de dissociation des DH 3,4 Ac et DH 3,5 Ac déterminées par potentiométrie (cf. chap. II)

$$\text{DH 3,4 Ac} \quad pK_1 = 7,64 \pm 0,05 \quad pK_2 > 13$$

$$\text{DH 3,5 Ac} \quad pK_1 = 8,38 \pm 0,05 \quad pK_2 = 11,2 \pm 0,1$$

Comme nous l'avons déjà signalé, les valeurs de pK_1 des DH Ac chélatées permettent de les classer par ordre d'acidité croissante selon un ordre qui correspond à celui trouvé lors de l'étude des complexes donneur-accepteur.

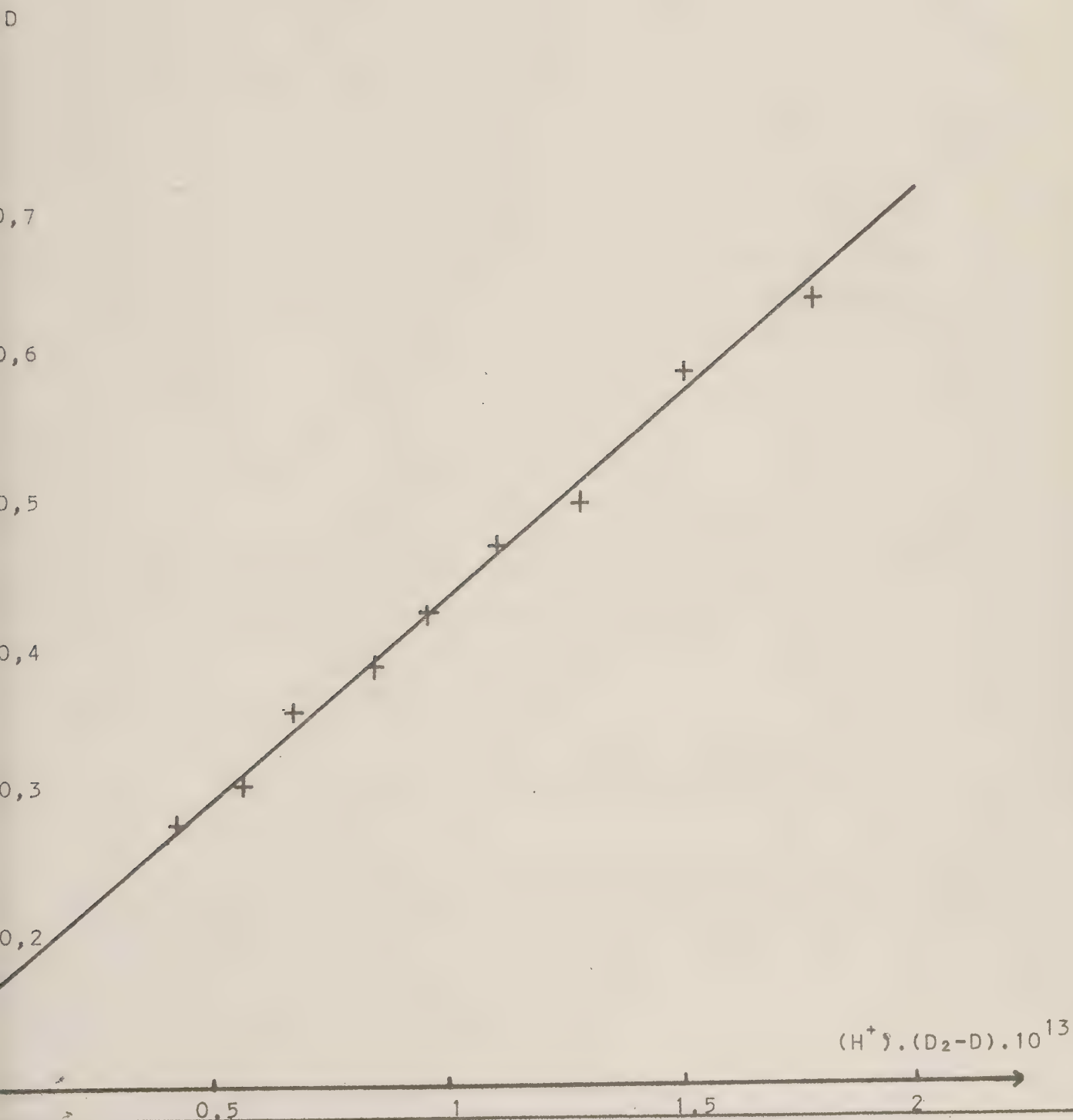


FIGURE 7 : Détermination de la constante K'_2 pour la DH2,6Ac
($C=2.10^{-4}M$, $\lambda=3700 \text{ \AA}$).

1-2-2 : Constantes de basicité des DH Ac

- 1) - Généralités

La mesure des basicités de bases très faibles pose le problème de choix du solvant dans lequel les acides conjugués doivent être moyennement dissociés. Cette difficulté a été résolue par l'emploi des mélanges de solvants. HAMMETT (34,35,36), dans le cadre général des études de bases très faibles, a déterminé la basicité de l'acétophénone et de quelques-uns de ses dérivés dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique. La méthode utilise le concept de fonction d'acidité H_O . Si une faible quantité de base RH_2 est dissoute dans un mélange $H_2O-H_2SO_4$, il est possible d'écrire plusieurs équations d'équilibre :



La mesure de la constante d'acidité de l'acide conjugué d'une base faible est une méthode qui permet d'apprécier sa basicité. A la base RH_2 correspond l'acide conjugué RH_3^+

On écrira
$$K_a = \frac{\{RH_2\} (H^+)}{\{RH_3^+\}} = \frac{Y_{RH_2}}{Y_{RH_3^+}}$$

$$pK_a = -\log \frac{\{RH_2\}}{\{RH_3^+\}} - \log \frac{(H^+) Y_{RH_2}}{Y_{RH_3^+}}$$

La fonction d'acidité H_O d'un solvant, qui exprime la tendance à donner des protons d'un accepteur, est définie par l'équation

$$H_O = -\log \frac{(H^+) Y_{RH_2}}{Y_{RH_3^+}}$$

Il est à noter que dans les limites de validité de la théorie de DEBYE-HÜCKEL les facteurs d'activités ne dépendent pas de la

nature des ions ; H_0 est donc indépendant de la base dissoute ; elle traduit une propriété intrinsèque du solvant. La combinaison des équations ci-dessus conduit à :

$$K_a = \frac{1}{10} H_0 \times \frac{\{RH_2\}}{\{RH_3^+\}}$$

et

$$pK_a = H_0 - \log \frac{\{RH_2\}}{\{RH_3^+\}}$$

Les méthodes utilisées pour déterminer pK_a sont variées. La chromatographie en phase gazeuse et l'extraction par solvant ont été employées avec succès (37). Cependant les travaux les plus nombreux ont été réalisés en utilisant des méthodes optiques. C'est encore à la spectrophotométrie d'absorption visible et ultraviolette que nous avons fait appel pour déterminer les pK_a relatifs au DH Ac.

- 2) - Détermination spectrophotométrique des constantes K_a

Si l'on dissout une base très faible dans une série de solvants d'acidité croissante, on observe un changement du spectre d'absorption de la solution avec l'acidité ; ces variations peuvent être attribuées d'une part, à la fixation d'un proton, d'autre part à des interactions avec le solvant. Certains auteurs (38, 39, 40) ont essayé d'isoler l'effet de fixation du proton en employant la méthode de DAVIS-GEISSMAN (41) (qui consiste à utiliser des densités optiques mesurées à plusieurs longueurs d'onde). Ils indiquent que les résultats ainsi obtenus sont semblables à ceux dérivés de l'étude à une longueur d'onde unique. De plus, ces travaux semblent montrer que les groupements alkoxyles ou hydroxyles d'une molécule d'acétophénone substituée ne fixent pas de protons mais participent seulement à des liaisons hydrogène avec le solvant.

A partir de ces constatations et en accord avec les travaux de ARNETT et WU (42), nous faisons les hypothèses suivantes :

- La loi de LAMBERT-BEER est applicable aux différentes densités optiques qui caractérisent les ions et molécules.
- La capture des protons par les bases faibles étudiées peut être représentée par les équations

$$pK_a = H_o - \log \frac{D_4 - D}{D - D_1} \quad \text{et} \quad K_a = 10^{H_o - \frac{D_4 - D}{D - D_1}}$$

D_4 et D_2 : densités optiques caractéristiques des formes RH et RH^+ à une longueur d'onde déterminée. Les équations précédentes sont identiques à celles utilisées pour le calcul des constantes de dissociation des groupements hydroxyles.

- 3) - Résultats

Nous avons choisi les mélanges eau-acide sulfurique comme solvants donneurs de protons, les valeurs de H_o ayant été déterminées par plusieurs auteurs (43 à 46) ; en fait, les résultats diffèrent sensiblement et nous avons choisi les données de PAUL et LONG. Le choix des longueurs d'onde est déterminé par le tracé des spectres d'absorption dans l'eau d'une part, dans l'acide sulfurique d'autre part.

En milieu suffisamment acide les DH 2,4 Ac et DH 2,6 Ac sont décomposées par les mélanges ; il est possible qu'une estérification des fonctions hydroxyles ait lieu. La variation de la densité optique au cours du temps est assez lente pour qu'il soit possible de déterminer une valeur de l'absorption au temps $t = 0$ par extrapolation de la courbe $D=f(t)$. Les figures 8 et 9 représentent des exemples de tracés des courbes utilisées pour calculer les valeurs de K. Les résultats généraux sont rassemblés dans le tableau IX.

T A B L E A U IX

	DH 2,3 Ac	DH 2,4 Ac	DH 2,5 Ac	DH 2,6 Ac
$\lambda(A)$	3000	3100	2850	2900
D_1	0,024	0,087	0,005	0,057
D_2	0,330	0,528	0,375	0,447
pK_a	$-6,96 \pm 0,05$	$-5,11 \pm 0,05$	$-6,60 \pm 0,05$	$-5,35 \pm 0,05$

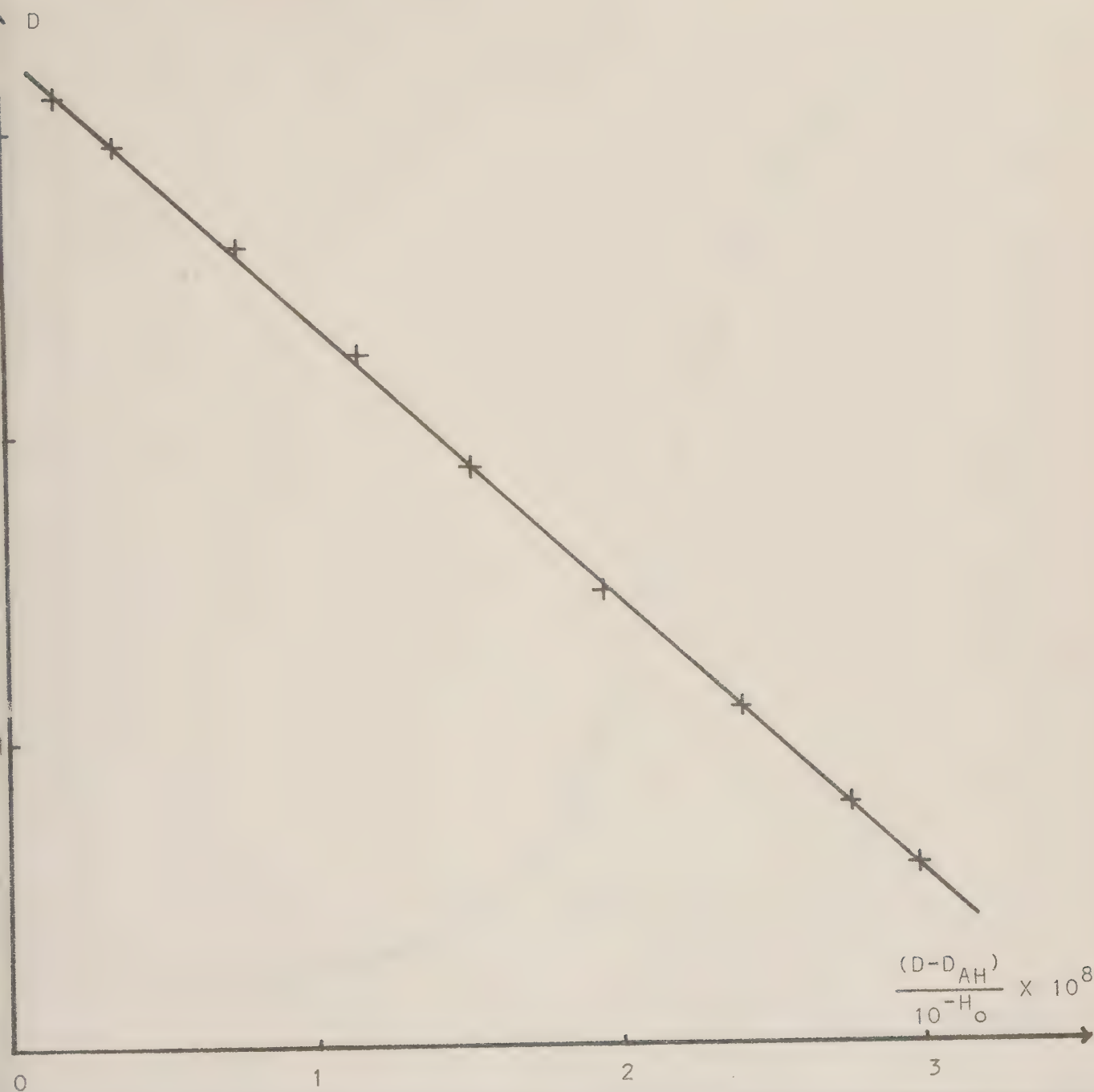


FIGURE 8 : Détermination de la constante de basicité K pour la DH_{2,3}Ac
($C = 2 \cdot 10^{-5} M$, $\lambda = 3000 \text{ \AA}$).

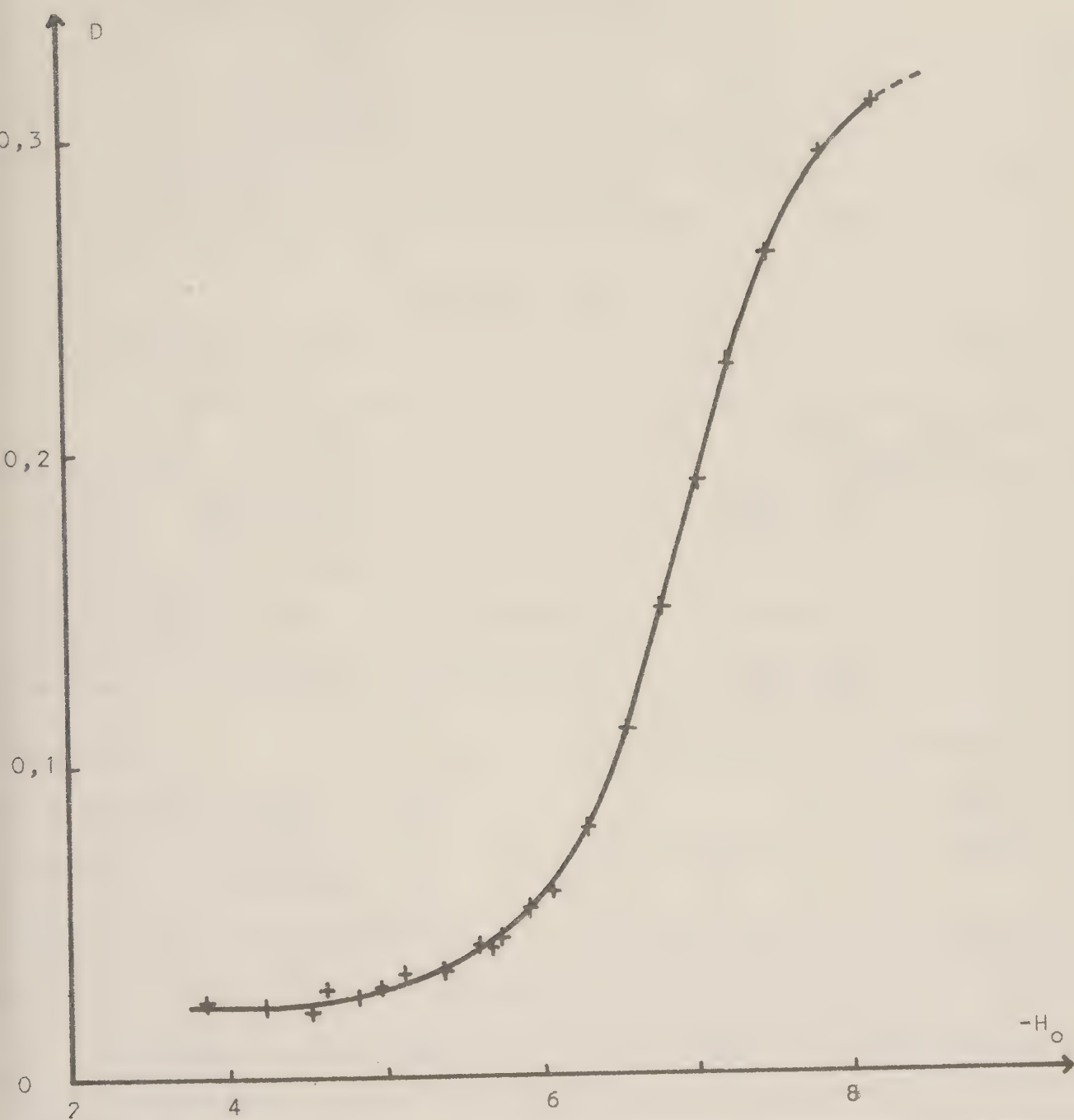


FIGURE 9 : Détermination de la constante de basicité pour la DH_{2,3}Ac
($C=2 \cdot 10^{-5} M$, $\lambda=3000 \text{ \AA}$).

Les structures de composés contenant des groupements hydroxyles et carbonyles ont déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études. La mesure des constantes d'acidité et l'analyse des spectres infrarouges ont déjà été effectuées dans ce but pour les substances rassemblées dans le tableau X.

T A B L E A U X

(Les nombres entre parenthèses se rapportent à la bibliographie)

	$pK_1(OH)$	$pK_2(OH)$	$pK(CO)$	$\bar{\nu}_{OH}(cm^{-1})$	$\bar{\nu}_{CO}(cm^{-1})$
phénol	10,02(48)	-	-	3600(47)	-
pyro- catéchol	9,13(48)	12,08(48)	-	-	-
résorcinol	9,15(48)	11,32(48)	-	3597(47)	-
hydro- quinone	9,91(48)	12,04(48)	-	3606(47) 3617(49)	-
acétoph.	-	-	-6,15(38)	-	1684(50), 1691(51)
o.OHacétoph	10,26(52)	-	-	-	1639-1613(7)
m.OHacétoph	9,25(53) 9,19(54)	-	-6,59(38)	-	1695(11)
p.OHacétoph	8,05(52,53)	-	-4,73(38)	3591(12)	1686(12)

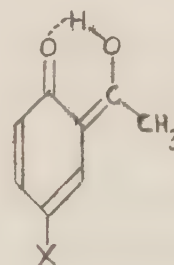
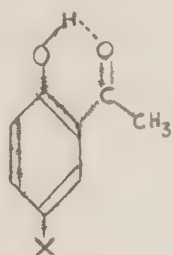
Certains auteurs (38, 52) indiquent que les propriétés physico-chimiques des substances telles que les hydroxyacétophénones ne peuvent être interprétées simplement à l'aide des notions de conjugaison et d'effets inductifs utilisés en chimie organique. Ainsi STEWART, YATES (38) constatent que, lors de l'étude de la constante d'équilibre de dissociation acide des groupements carbonyles conjugués, les points représentatifs des m.OH et p.OH acétophénones sur les graphiques de HAMMETT (pK_{BH^+} fonctions des

des constantes de substituants σ), se situent très en dehors des droites obtenues avec les substituants autres que les groupements hydroxyles.

FORBES, MUELLER (55) ont montré qu'une relation linéaire correcte existait entre $\bar{\nu}_{CO}$ et les constantes de HAMMETT pour les acétophénonés méta-substitués ; par contre, les acétophénonés substitués en para ne suivent pas cette variation linéaire. Une forte contribution des structures de type schématisé ci-dessous



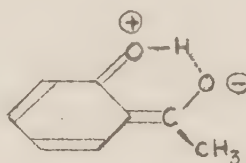
serait cause des déviations constatées. Une étude en spectrographie infrarouge (12) faite sur les hydroxy 2 acétophénonés substitués en position 5 propose de considérer pour ces molécules un mélange équivalent de deux structures dont la représentation schématique serait



La considération de nos résultats nous conduit à faire plusieurs remarques. Les DH 2,4 Ac, DH 2,6 Ac et DH 3,4 Ac ont des comportements analogues à l'acétophénone hydroxylée en position 4, tandis que les DH 2,3 Ac, DH 2,5 Ac et DH 3,5 Ac ressemblent plus à la métahydroxyacétophénone. En effet, les valeurs des constantes que nous avons déterminées sont respectivement assez proches de celles de ces deux hydroxyacétophénonés. Les groupements hydroxyle et carbonyle créent des perturbations électroniques dans la molécule et s'influencent réciproquement. Leur action se traduit par des effets inductifs et mésomères caractéristiques de chaque groupement. Ainsi le substituant OH

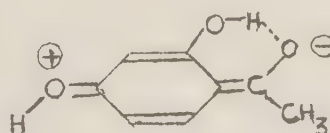
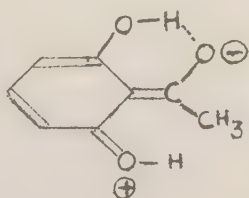
attire les électrons par effet inducteur (I^-) et les repoussent par effet de conjugaison (R^+), tandis que $-COR$ les attire par les deux effets (I^- et R^-). Compte tenu du fait que pour un substituant en position para l'effet I est faible et l'effet R plus fort et que l'on a constaté le contraire lorsque le substituant est en position méta (l'effet R étant alors presque inexistant),

il est facile d'expliquer les différences observées entre les valeurs des constantes de dissociation de DH Ac et de leurs acides conjugués. Lorsque le groupement hydroxyle est en position ortho par rapport au carbonyle, les effets I^- et R^- de $-COCH_3$ ont tendance à engendrer un déplacement électronique dans un sens qui favorise la conjugaison des électrons H de l'oxygène de OH avec les électrons du cycle (effet R^+ de OH). Ainsi, l'orthohydroxyacétophénone peut à la limite être représentée par formule du type



Cette molécule devrait être plus acide que le phénol mais l'existence du pont hydrogène empêche la dissociation du groupement hydroxyle.

Pour les DH 2,4 Ac et DH 2,5 Ac, les valeurs de pK_1 sont plus faibles que celles des diphénoles correspondants et les valeurs de pK relatives à l'acide conjugué du groupement carbonyle sont supérieures à celle déterminée par l'acétophénone. Tous les renseignements que nous avons pu obtenir indiquent que le groupement OH en position 4 ou 6 dans les DH Ac chélatées est très acide alors que l'atome d'oxygène du groupement carbonyle est très basique. Ainsi, pour les DH 2,4 Ac et DH 2,5 Ac, la structure peut être représentée par des formules schématiques telles que



Les DH 2,3 Ac et DH 2,5 Ac, par contre, ont des pK_1 dont les valeurs se rapprochent beaucoup de celles trouvées pour le pyrocatechol et l'hydroquinone. Leurs groupements carbonyles possèdent des atomes d'oxygène moins basiques que celui de l'acétophénone et les fréquences $\bar{\nu}(\text{OH})$ dans les solvants inertes ont des valeurs semblables à celle trouvée pour le phénol en solution diluée. La conjugaison des groupements CO et OH avec les doubles liaisons du cycle est franchement moins marquée que pour les DH 2,4 Ac et DH 2,6 Ac et l'on peut difficilement envisager des représentations limites qui feraient apparaître des charges localisées.

On peut noter, en conclusion, la grande dissemblance entre les deux groupes de DH Ac étudiés. Elle se traduit sur toutes les constantes que nous avons évaluées dans différents milieux et nous verrons dans le chapitre II que cette différence se manifeste également lors de l'étude des ions en solution.

CHAPITRE II

=====

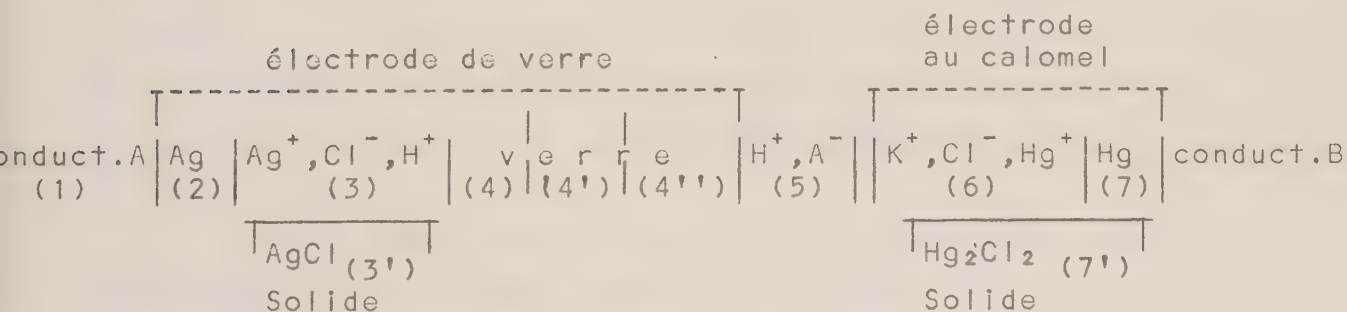
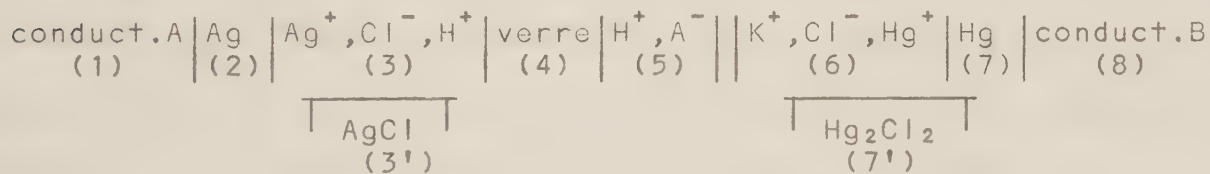
ETUDE DE LA DISSOCIATION DES DH Ac EN

SOLVANT HYDRO-ORGANIQUE

La détermination des constantes de dissociation par les méthodes potentiométriques nécessite la mesure des pH des diverses solutions étudiées. L'utilisation courante du couple d'électrodes verre-calomel (à KCl en solution aqueuse) pose quelques problèmes dans les solvants hydro-organiques et il est intéressant de déterminer les conditions dans lesquelles les résultats obtenus permettent d'accéder aux constantes thermodynamiques.

2-1-1 : Etude théorique d'une cellule galvanique constituée d'une électrode de verre et d'une électrode au calomel

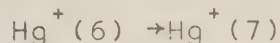
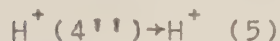
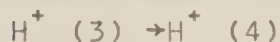
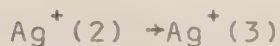
La cellule utilisée comprend une électrode de verre constituée d'une électrode à argent-chlorure d'argent immergée dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et une électrode au calomel plongeant dans une solution aqueuse saturée de chlorure de potassium. Ce couple d'électrodes est immergé dans la solution acide (dans un solvant quelconque) dont on veut mesurer le pH. La cellule peut être schématisée de la façon suivante :



Dans la suite du texte les différentes phases seront désignées par les numéros entre parenthèses. La solution inconnue contenant des ions H^+ constitue la phase (5).

La cellule en circuit ouvert est un système équilibré qui doit satisfaire à la condition $dG = 0$ pour un déplacement infinitésimal de l'équilibre à température et pression constantes. L'électrode de verre, dont le mécanisme de réponse a récemment été rappelé par JUILLARD (56), possède une membrane de verre dans laquelle on peut distinguer deux zones ou surfaces échangeuses d'ions notées 4 et 4' et une partie interne notée 4'.

Lorsqu'un Faraday traverse la cellule de gauche à droite les transferts ioniques ou réactions d'ionisation schématisés par les équations suivantes ont lieu :



Pour chacune de ces réactions on considère les variations de potentiels électrochimiques $\tilde{\mu}$ des particules chargées et de potentiels chimiques μ pour les espèces non chargées. La somme de ces variations de potentiels électrochimiques $\tilde{\mu}$ représentera la variation d'enthalpie libre électrochimique ΔG de la réaction de pile.

Si, pour les réactions ou transferts envisagés, les coefficients stoechiométriques v_i des composés figurant dans le premier membre des équations sont affectés du signe négatif on peut écrire

$$\Delta G = \sum_i v_i \tilde{\mu}_i$$

Dans le cas où le verre ne présente pas une structure homogène il faut ajouter un terme $F E_{as}$ qui tient compte du potentiel d'asymétrie E_{as} dans la membrane. Dans $\Delta\tilde{G}$ sont inclus les énergies libres des réactions et transferts ayant lieu dans la pile, ainsi que les énergies électriques fournies par passage de 1 Faraday. Ces différents termes peuvent être séparés, compte tenu de la relation qui relie les potentiels chimiques et électrochimiques, soit :

$$\bar{\mu}_i(\alpha) = \mu_i(\alpha) + Z_i F \phi(\alpha)$$

Z_i représente la charge algébrique de l'ion

$\phi(\alpha)$ est le potentiel électrique intérieur de la phase α .

L'expression de $\Delta\tilde{G}$ s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{G} = & \{ \mu_{Ag^+}(3') - \mu_{Ag}(2) \} + {}^{3,3'}\delta\mu_{Cl^-} + \{ \mu_{Hg}(7) - \mu_{Hg^+}(7') \} + {}^{7',6}\delta\mu_{Cl^-} \\ & + {}^{3,4}\delta\mu_{H^+} + {}^{4'',5}\delta\mu_{H^+} + F\{\phi(8) - \phi(1)\} + F\{\phi(4) - \phi(4'')\} + F\{\phi(5) - \phi(6)\} \\ & + F E_{as} \end{aligned}$$

Le symbole ${}^{\alpha,\beta}\delta\chi$ utilisé pour simplifier l'écriture s'explique par ${}^{\alpha,\beta}\delta\chi = \chi(\beta) - \chi(\alpha)$. Les tensions de diffusion de l'électrode de verre et de l'électrode au calomel s'expriment en fonction des potentiels intérieurs des phases par les équations

$$\phi_d = \phi(4) - \phi(4'') \quad \text{et} \quad \phi_J = \phi(5) - \phi(6)$$

Selon les conventions internationales (57), la tension réversible de la cellule écrite page 53 s'exprime par

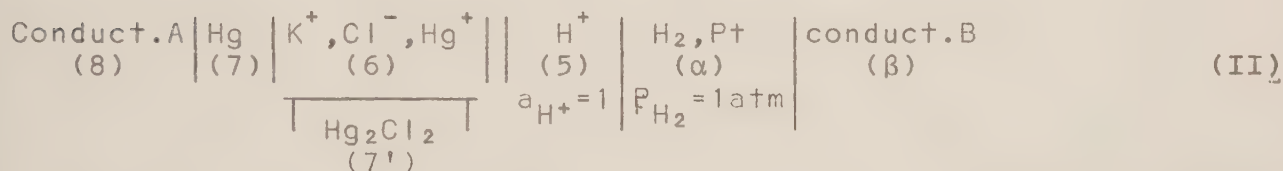
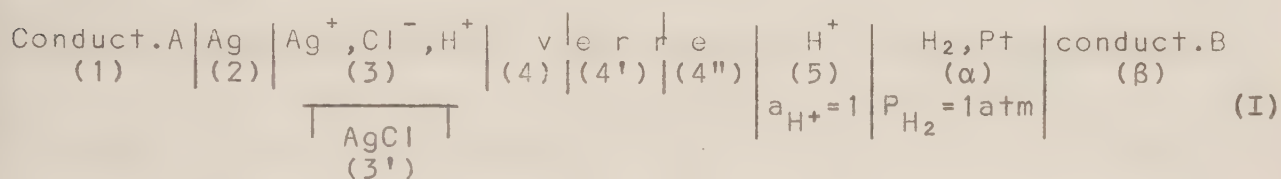
$$U_{rév} = \phi(1) - \phi(8)$$

Ainsi, à l'équilibre électrochimique $\Delta\tilde{G}=0$ pour cette cellule, on déduit :

$$\begin{aligned} F U_{rév} = & \{ \mu_{Ag^+}(3') - \mu_{Ag}(2) \} + {}^{3,3'}\delta\mu_{Cl^-} + \{ \mu_{Hg}(7) - \mu_{Hg^+}(7') \} + {}^{7',6}\delta\mu_{Cl^-} \\ & + {}^{3,4}\delta\mu_{H^+} + {}^{4'',5}\delta\mu_{H^+} + F\phi_J + F\phi_d + F E_{as} \end{aligned}$$

Afin de simplifier l'écriture de la tension réversible de cellule, il convient de considérer deux demi-piles qui permettent de définir les deux potentiels d'électrodes. En effet, le potentiel d'électrode est la tension réversible de la cellule constituée par l'électrode étudiée opposée à une électrode normale à H₂ placée à droite dans l'écriture de la pile.

Ainsi, les potentiels de l'électrode de verre et de l'électrode de référence au calomel seront respectivement les tensions réversibles des piles I et II.



La numérotation des phases tient compte de celle utilisée page 53 dans la description de la pile initiale.

Pour chacune de ces cellules un traitement analogue à celui effectué précédemment conduit aux équations (2) et (3).

$$\begin{aligned} F U_{\text{I}} = & \{ \mu_{\text{Ag}^+}(3') - \mu_{\text{Ag}}(2) \} + {}^{3,3'}\delta\mu_{\text{Cl}^-} + {}^{3,4}\delta\mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{H}^+}(4'') + F\phi_d' + F E_{\text{as}}' + \\ & \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^{\dagger}(\alpha) = F E_V \end{aligned} \quad (2)$$

$$F U_{\text{II}} = \{ \mu_{\text{Hg}^+}(7') - \mu_{\text{Hg}}(7) \} + {}^{6,7'}\delta\mu_{\text{Cl}^-} - F\phi_J' + \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^{\dagger}(\alpha) - \mu_{\text{H}^+}^{\theta}(5) = F E_r \quad (3)$$

Lorsque l'activité des ions hydrogène est égale à l'unité comme dans les piles (I) et (II), les potentiels de diffusion sont notés ϕ_d' , ϕ_J' , E_{as}' pour les différencier du cas général pour lequel a_{H^+} n'est pas précisé et où l'on a utilisé les termes ϕ_d , ϕ_J , E_{as} .

On remarque que $F U_I$ est indépendant de l'activité des ions H^+ de la solution étudiée (phase 5) ; le potentiel d'électrode E_V ainsi déterminé est donc le potentiel normal E_V^θ . L'électrode de référence est formée d'une électrode interne au calomel plongeant dans une solution aqueuse saturée en KCl. Son potentiel, exprimé par l'équation (3), est la somme d'un terme constant E_C qui caractérise la partie interne, d'un potentiel de jonction ϕ_J' et d'un terme $\{-\mu_{H^+}^\theta(5)\}$ qui caractérise la phase (5) étudiée. On peut donc écrire

$$E_r = E_C - F \phi_J' - \mu_{H^+}^\theta(5)$$

Si l'on effectue la différence entre les équations (2) et (3) et que l'on compare le résultat à l'équation (1), on peut exprimer la tension réversible de la cellule initiale au moyen des potentiels d'électrode. On obtient :

$$F U = F(E_V^\theta - E_r) + F\{(\phi_d - \phi_d') + (E_{as} - E_{as}')\} + RT \ln a_{H^+}(5)$$

ce qui conduit à :

$$F U = F(E_V^\theta - E_C) + F\{(\phi_d - \phi_d') + (E_{as} - E_{as}')\} + F\phi_J + \mu_{H^+}^\theta(5) + RT \ln a_{H^+}(5)$$

Dans cette expression, seul le terme E_C est une constante indépendante du solvant et des espèces chimiques qui forment la phase (5).

Avant d'utiliser cette équation, il convient d'analyser les études effectuées avec l'électrode de verre et de considérer, en particulier, les termes $(\phi_d - \phi_d')$ et $(E_{as} - E_{as}')$.

L'étude théorique de l'électrode de verre ne permet pas de prévoir les variations de son potentiel normal. E_{as} peut être la conséquence d'une différence permanente d'homogénéité des surfaces internes et externes du verre, mais aussi d'une modification de solvatation des parois fonction du solvant considéré. ϕ_d dépend essentiellement des concentrations ioniques de part et d'autre de la membrane ; la diffusion, gouvernée par un flux que l'on peut calculer théoriquement, conduit à des potentiels non nuls mais extrêmement faibles.

Certaines mesures expérimentales (58, 59) ont permis de constater que le potentiel normal de l'électrode de verre est

indépendant du solvant dans lequel elle est immergée. D'autre part, une étude systématique (60) portant sur une trentaine d'électrodes de verre de toutes provenances a permis de montrer que E_V^θ n'était pas rigoureusement constant. La détermination de ses variations dans les mélanges eau-éthanol et eau-méthanol montre qu'elles ne sont pas systématiques et qu'aucune loi ne peut les représenter. Les auteurs indiquent que le traitement de l'électrode avant l'emploi est primordial pour les indications ultérieures, ce qui laisse penser que le facteur important de variation de E_V^θ est l'état de solvatation du verre. Les processus de solvatation du verre, bien qu'assez lents, sont grossièrement réversibles car une électrode caractérisée par une valeur de E_V^θ dans l'eau reprendra approximativement cette valeur dans l'eau après avoir été utilisée pour des mesures dans d'autres solvants.

En conclusion, l'expérience montre que l'on peut considérer les termes ϕ_d et E_{as} à peu près constants pour une électrode donnée et, par conséquent, le potentiel normal E_r^θ d'une électrode de verre peut être assimilé à une constante (au mV près).

Donc si $\phi_J \approx \phi_d'$ et $E_{as} \approx E_{as}'$ l'équation (4) est simplifiée et l'on obtient

$$F U = F E_V^\theta - F E_C + F \phi_J + \mu_{H^+}^\theta(5) + RT \ln a_{H^+}(5) \quad (5)$$

2-1-2 : La mesure du pH

Chaque solvant peut être caractérisé par le produit des activités des ions résultant de son autoprotolyse. Ce produit ionique, qui est une constante spécifique, varie donc avec le solvant. D'autre part, les interactions soluté-solvant sont différentes d'un solvant à l'autre.

On doit donc définir une échelle d'acidité (ou de pH) propre au solvant. Dans ce but, il est nécessaire de considérer un état de référence pour chaque solvant. Cet état est arbitrairement choisi comme celui de la solution infiniment diluée de

l'ion étudié dans le solvant considéré. Dans cet état activité et concentration de l'ion sont égales ($\log Y_i = 0$). Ainsi les coefficients d'activité Y_i sont définis par rapport à un état de référence qui change avec le solvant.

Dans un solvant S on écrira :

$$^S_{pH} = - \log ^S a_{H^+} \quad \text{et} \quad ^S a_{H^+} = C_{H^+} \times ^S Y_{H^+}$$

Dans un solvant S' :

$$^{S'}_{pH} = - \log ^{S'} a_{H^+} \quad ^{S'} a_{H^+} = C_{H^+} \times ^{S'} Y_{H^+}$$

$$^S a_{H^+} \neq ^{S'} a_{H^+}$$

- 1) - Mesure du pH en solution

Soit une cellule identique à celle envisagée page 53

La solution étudiée est constituée par une phase α . On écrit :

$$^{\alpha}_U = E_V^{\theta} - E_C + ^{\alpha}\phi_J - k^{\alpha}_{pH} + ^{\alpha}\mu_{H^+}^{\theta}$$

Si la phase α est remplacée par une phase β contenant également des protons, on a :

$$^{\beta}_U = E_V^{\theta} - E_C + ^{\beta}\phi_J - k^{\beta}_{pH} + ^{\beta}\mu_{H^+}^{\theta}$$

Compte tenu du fait que $E_V = \text{cte}$ on déduit :

$$^{\beta}_{pH} = ^{\alpha}_{pH} + \frac{1}{k} \{ ^{\alpha}_U - ^{\beta}_U + \frac{^{\alpha, \beta} \delta \mu_{H^+}^{\theta}}{F} + ^{\alpha, \beta} \delta \phi_J \} \quad (6)$$

Ainsi nous constatons qu'une échelle de pH ne peut être établie au moyen d'une électrode de verre et d'une électrode au calomel aue si l'on connaît les variations du potentiel chimique normal du proton et du potentiel de diffusion de l'électrode au calomel lorsque l'on passe d'un milieu (α) à un milieu (β).

Ces variations ont plusieurs causes ; elles peuvent être dues au solvant mais aussi à la composition des solutions pour un solvant donné. De nombreuses études ont permis d'obtenir un certain nombre de résultats relatifs aux potentiels normaux du proton et aux problèmes de diffusion. Nous les résumerons séparément.

a) - Variations de ϕ_j en fonction des concentrations ioniques et du solvant

L'expression d'HENDERSON (61) qui tient compte des concentrations, mobilités, nombres de transport et coefficients d'activité ioniques ne permet de calculer les tensions de diffusion que dans certaines conditions et en utilisant des approximations quelquefois peu justifiées. En particulier, comme le fait remarquer DE LIGNY (62), elle n'est plus applicable aux potentiels de diffusion entre solutions d'électrolytes dans différents solvants car elle néglige les effets de sel. et de milieu sur les ions ainsi que le transport des molécules de solvant.

De nombreuses études expérimentales ont été faites dans l'eau et dans des solvants mixtes. DURANTHON (67) a montré que ϕ_j n'était pas insensible à la nature de l'ion et à sa concentration ; dans le cas d'une jonction MCl aqueux (0,1M) || KCl (solution aqueuse saturée) les valeurs de $^{\alpha,\beta}\delta \phi_j$ peuvent atteindre 1 à 1,5 mV pour M = H, K, Na, Li. On constate que ces valeurs sont cependant toujours assez faibles.

Lorsque les solvants sont différents de part et d'autre de la jonction les conclusions des différents auteurs (62 à 65) sont différentes. DE LIGNY (66) et ses collaborateurs proposent des valeurs de quelques centaines de mV pour ces tensions de diffusion alors que SCHWABE et son école les estiment à quelques dizaines de mV seulement. Les résultats de DURANTHON (67) confirment les valeurs de DE LIGNY.

La grande différence entre les résultats des deux équipes provient de conceptions théoriques différentes. Alors que SCHWABE ne considère pour les tensions de "frontière entre phases" qu'un terme de diffusion usuelle et un terme de potentiel de "frontière" dans lesquels ne sont pas inclus les effets de changement de milieu, DE LIGNY intègre à l'expression des tensions de diffusion le terme d'effet primaire de milieu ou de transfert des espèces en solution.

b) - Variations du potentiel chimique normal du proton

Le potentiel chimique normal μ_i^θ d'un ion en solution est défini comme le potentiel dans un état idéal (activité et concentration confondues) pour lequel la concentration de l'ion est unité. Cet état est fictif si l'état de référence, dans lequel les forces interioniques sont négligeables, est constitué par la solution infiniment diluée.

Les variations de potentiel chimique normal des ions entre deux solvants ont fait l'objet de nombreuses études. La théorie la plus élémentaire, exprimée par BORN (68), consiste à considérer l'ion comme une particule sphérique chargée qui est transférée d'un solvant de constante diélectrique ϵ_1 à un solvant de constante diélectrique ϵ_2 . La variation de μ^θ s'exprime alors par

$$\Delta\mu_i^\theta = \frac{Ne^2Z^2}{2r} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right)$$

N : nombre d'Avogadro
 e : charge élémentaire
 Z : valence de l'ion
 r : rayon ionique

Un modèle légèrement différent, dans lequel on considère le transfert de l'ion solvaté par l'eau, a été envisagé par MOREL(69); il conduit à une expression du même type que celle de BORN qui, en première approximation, traduit convenablement les données expérimentales pour les atomes chargés. Cependant, certains auteurs ont montré la faiblesse du modèle simpliste de BORN et ont déterminé les $\delta\mu_i^\theta$ d'ions individuels dans certaines séries de solvants : eau-méthanol (70 à 74) et eau-éthanol (75 à 78). Les résultats connus sont très divergents en grandeur et en signe. Les méthodes utilisées reposent sur des hypothèses et modèles légèrement différents et il semble que les résultats relatifs aux références (21, 22, 25, 26) soient les plus proches de la réalité.

Etant donné les différences assez importantes entre les valeurs expérimentales de $\alpha, \beta, \delta\mu_{H^+}^\theta$, il est difficile d'évaluer l'incertitude sur les valeurs de pH que l'on peut obtenir à partir de l'équation (6).

- 2) - Mesure du pH de solutions aqueuses

Dans le cas où l'électrode au calomel à solution aqueuse de KCl est utilisée pour des mesures de pH dans l'eau, l'équation (6) peut être simplifiée moyennant les approximations et conditions restrictives d'utilisation suivantes :

- Entre deux solutions différentes d'un ion dans le même solvant la variation de potentiel chimique normal est nulle, c'est-à-dire que le potentiel chimique normal d'un ion est indépendant des autres espèces en solution. Donc $\alpha, \beta \delta \mu_{H^+}^\theta = 0$

- La tension de diffusion de l'électrode au calomel ne dépend ni des espèces en solution dans la phase étudiée, ni de leur concentration. Nous avons vu que la variation de ϕ_J peut atteindre 1,5 mV et cette faible valeur justifie l'hypothèse. Donc $\alpha, \beta \delta \phi_J = 0$. On obtient alors

$$\beta_{pH} = \alpha_{pH} + \frac{\alpha_U - \beta_U}{k} \quad (7)$$

Si l'on connaît la valeur de pH d'une solution tampon dans l'eau, il est possible de mesurer les concentrations en ions H^+ des solutions aqueuses. Pour l'étalonnage de l'appareil de mesure il est préférable de choisir une solution tampon dont la force ionique et le pH soient proches de ceux de la solution inconnue afin de mieux justifier l'approximation concernant ϕ_J . L'incertitude maximale sur la valeur de β_{pH} que l'on veut déterminer est voisine de 0,02 unité pH.

- 3) - Mesure du pH de solutions hydro-organiques

Deux méthodes peuvent être envisagées

a) - Utilisation de solutions tampon dans les valeurs mixtes

Moyennant les mêmes hypothèses que celles utilisées pour la mesure des pH en solution aqueuse, on peut écrire

$$\alpha, \beta \delta \mu_{H^+}^\theta = \alpha, \beta \delta \phi_J = 0$$

Si l'on étalonne le pH-mètre grâce à un tampon dans le solvant considéré, l'équation (7) peut alors être utilisée. L'erreur sur la détermination des pH est encore de l'ordre de 0,02 unité, compte non tenu de l'imprécision sur le pH du tampon.

b) - Utilisation d'un tampon aqueux

L'utilisation de solutions tampons aqueuses peut conduire à la détermination de valeurs apparentes du pH. En effet, si l'étalonnage du pH-mètre de mesure est réalisé avec un tampon aqueux, l'équation (7) du pH opérationnel peut être utilisée. A une tension de cellule β_U déterminée pour une solution hydro-organique, elle fera correspondre un pH apparent

$$pH_{app.} = \alpha_{pH} + \frac{\alpha_U - \beta_U}{k} \quad (7')$$

La valeur réelle de pH peut être obtenue grâce à l'équation (6) et la combinaison des équations (6) et (7') conduit à :

$$pH_{réel} = pH_{app.} + \frac{1}{k} \left\{ \frac{\alpha, \beta \delta \mu_H^\theta}{F} + \alpha \beta \delta \phi_J \right\} \quad (8)$$

Ainsi, le pH d'une solution hydro-organique ne peut être déterminé à partir d'un étalonnage en solution aqueuse que si l'on connaît les différents termes correctifs de leur somme.

4) - Symbolisme de BATES

Plusieurs auteurs, et en particulier BATES (79, 80), ont utilisé une terminologie différente lors de l'étude de ces problèmes. Les mêmes équations ont été obtenues à partir des définitions des activités ioniques dans différents solvants. En effet, pour comparer les activités entre elles, il est nécessaire de choisir un solvant de référence par rapport auquel elles seront exprimées. Si le choix se porte sur l'eau, on peut écrire :

- activité de l'ion i dans le solvant S : $_S a_i = C_i \times _S Y_i$

- activité de l'ion i dans l'eau ou dans S exprimé par rapport à l'état standard dans l'eau : $_W a_i = C_i \times _W Y_i$

BATES sépare le coefficient d'activité ${}_W Y$ en deux termes et écrit : ${}_W Y = {}_S Y \times Y_+$

Y_+ est le facteur de changement de milieu ou de transfert de l'ion i lorsque celui-ci passe d'une solution aqueuse à une solution dans le solvant S . On a ainsi :

$$\log {}_W Y = \log {}_S Y + \log Y_+$$

Le terme $\log Y_+$ a été appelé "effet primaire de milieu sur l'ion". En exprimant les tensions des piles, compte tenu de ces notations, on parvient à l'équation :

$$\beta_{pH} = \frac{U_1 - U_2}{k} + \alpha_{pH} + \log Y_+ + \frac{\alpha, \beta_{\delta\phi_J}}{k}$$

Cette dernière s'identifie à l'équation (6) à condition de poser

$$\log Y_+ = \frac{\alpha, \beta_{\delta\mu_{H^+}^\theta}}{2,3 RT} \quad \text{ce qui explicite le facteur de changement de milieu.}$$

L'équation (8) s'écrit :

$$pH_{réel} = pH_{app.} + \log Y_+ + \frac{\alpha, \beta_{\delta\phi_J}}{k}$$

Selon BATES on pose :

$$\frac{\alpha, \beta_{\delta\phi_J}}{k} = -\bar{E}_J \quad \text{et} \quad d = -\log Y_+ + \bar{E}_J \equiv \left\{ -\frac{\alpha, \beta_{\delta\mu_{H^+}^\theta}}{2,3 RT} - \frac{\alpha, \beta_{\delta\phi_J}}{k} \right\}$$

$$\text{On a donc} \quad pH_{réel} = pH_{app.} - d \quad (9)$$

2 - 2

ETUDE EXPERIMENTALE DES PARAMETRES d

Les valeurs du paramètre d sont intéressantes à deux points de vue :

- elles permettent, d'une part, de calculer les valeurs réelles de pH de solutions hydro-organiques après étalonnage du couple d'électrode verre-calomel avec un tampon aqueux et mesure expérimentale du pH de ces solutions hydro-organiques.

- elles permettent, d'autre part, de calculer les variations de la tension de diffusion ϕ_J de l'électrode au calomel

entre l'eau et les mélanges hydro-organiques à condition de connaître celles du potentiel chimique normal $\mu_{H^+}^\theta$ du proton (ou inversement). De nombreuses études des mélanges eau-alcool (66, 79, 80) ont vérifié que d variait peu avec la nature du soluté et DE LIGNY (85) a montré que les valeurs de d étaient peu sensibles à la force ionique I (pour $0 \leq I < 0,2$) dans les mélanges eau-éthanol. Pour les mélanges eau-acétone et eau-DMSO dans lesquels on connaît peu de constantes de dissociation d'acides faibles, le nombre de solutions-tampons de pH connu est réduit. Les seules valeurs de d publiées ont été déterminées par DOUHERET (91, 92) en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique.

Dans ce travail, nous avons déterminé les valeurs de d dans les mélanges eau-acétone et eau-DMSO par la méthode de VAN UITERT et HAAS (81) déjà utilisée par de nombreux auteurs (82 à 84). On obtient d en comparant les valeurs calculées de pH^* aux valeurs mesurées après étalonnage en solution aqueuse. Dans un premier temps, nous avons étudié des solutions d'acides forts (HCl et $HClO_4$) et examiné les variations de d avec le pH et la force ionique de la solution. Enfin, nous avons étudié les variations de d avec la nature du soluté en employant différentes solutions-tampons.

2-2-1 : Principe de la méthode

La cellule de mesure est constituée d'une électrode de verre et d'une électrode au calomel (à solution aqueuse saturée de KCl). L'étalonnage de la pile est effectué dans un tampon aqueux constitué d'une solution 0,05M de phtalate acide de potassium.

Pour toutes les solutions étudiées nous avons mesuré la tension réversible de la pile et les valeurs de $pH_{apparent}$. Les valeurs de pH^* sont calculées. Avec ces résultats il est possible d'évaluer d en utilisant l'équation (9), de vérifier la

linéarité de la courbe $U = f(\text{pH}^*)$ et de déterminer sa pente.

Pour évaluer les variations de d en fonction du soluté nous avons choisi des composés de structures et fonctions chimiques différentes. Ainsi, dans les mélanges eau-acétone, on étudie les tampons ou solutions :

- acide benzoïque - benzoate de potassium
- acide acétique - acétate de potassium
- aniline - chlorhydrate d'aniline
- 2,6 dinitrophénol - 2,6 dinitrophénate de potassium
- acide chlorhydrique et acide perchlorique.

Dans les mélanges eau-DMSO pour lesquels on connaît peu de valeurs de constantes de dissociation les solutions étudiées sont :

- acide benzoïque - benzoate de K
- acide acétique - acétate de K
- acide chlorhydrique et acide perchlorique.

Calcul de pH^* des solutions de HCl ou HClO_4

Les valeurs de pH^* sont déterminées pour des solutions diluées à partir de la concentration en protons et du facteur d'activité calculé. Dans les mélanges eau-acétone HClO_4 et HCl sont totalement dissociés dans les solutions de teneur en acétone comprises entre 0 et 60 % en poids. Au-delà, il faut tenir compte du coefficient d'association des ions dont la valeur a été estimée par MOREL (59) dans les mélanges à 70 et 80 % d'acétone par une technique conductimétrique.

Dans les solvants eau-DMSO, HCl et HClO_4 semblent être totalement dissociés. Comme l'indique MOREL (86), on ne constate pas d'écart à la loi de ONSAGER lors de la détermination des conductivités équivalentes de HCl dans le domaine 0-90 % de DMSO.

Calcul des pH^* des différentes solutions-tampons utilisées

Les constantes de dissociations des acides utilisés ont été déterminées dans les solvants eau-acétone et eau-DMSO par différents auteurs. Quelques divergences apparaissent parfois et nous avons choisi les valeurs correspondant aux méthodes de détermination qui nous ont semblé les plus précises. Les valeurs de pK_a^C utilisées correspondent aux références ci-dessous :

CH_3COOH (86,87) $\phi COOH$ (88), ϕNH_2 (84, 89), 2-6(NO₂)₂ ϕOH (90)

Dans les mélanges eau-DMSO il est à peu près certain que les sels de tous ces acides faibles sont dissociés (86).

Dans les mélanges eau-acétone l'association des ions est négligeable pour le mélange à 70 % d'acétone mais elle se manifeste de façon appréciable à 80 % (87) ; nous avons d'ailleurs constaté l'existence de cette association qui se traduit par une divergence à la linéarité des courbes $U = f(pH^*)$ pour les tampons acétiques et benzoïques. Le calcul de pH^* est alors effectué comme suit :

Solient C_1 et C_2 les concentrations initiales en sel et en acide dans la solution. Si α est le degré de dissociation de l'acide, les concentrations réelles sont :

$$C'_1 = C_1 + \alpha C_2 \quad \text{et} \quad C'_2 = C_2(1-\alpha)$$

Ce qui conduit à

$$pH^* = pK_a + \log \frac{C'_1}{C'_2} + \log Y$$

Y : facteur d'activité de l'anion.

Dans le cas des solutions d'aniline ce calcul est effectué en tenant compte du degré d'hydrolyse h du chlorhydrate. Si C_1 et C_2 sont les concentrations initiales en chlorhydrate et en aniline les concentrations réelles sont

$$C'_1 = C_1(1-h) \quad C'_2 = C_2 + C_1 h$$

et l'on a
$$pH^* = pK_a + \log \frac{C'_2}{C'_1} - \log Y$$

Les expériences sont conduites sous forme de dosage, ce qui permet d'obtenir pour chaque acide étudié une série de tampons définis avec le maximum de précision.

2-2-2 : Résultats

-a) - Mélanges eau-acétone

Le tableau XI donne un exemple de détermination de plusieurs valeurs de d obtenues dans le même solvant au cours d'une expérience.

T A B L E A U X I

HCl dans le mélange contenant 20 % d'acétone

pH^*	3,708	3,412	3,023	2,733	2,452	2,290	2,200
pH	3,680	3,382	2,990	2,700	2,425	2,262	2,170
$U_{rév.} (V)$	0,1162	0,1335	0,1565	0,1735	0,1900	0,1995	0,2050
d (unité pH)	- 0,03	- 0,03	- 0,03	- 0,03	- 0,03	- 0,03	- 0,03

On remarque que d ne varie pas en fonction de pH^* .

Dans le tableau XII nous donnons un exemple des cas où d varie avec pH^* .

T A B L E A U X I I

HCl dans 70 % en poids d'acétone

pH^*	3,728	3,438	3,064	2,787	2,635	2,528	2,284
pH	3,201	2,932	2,582	2,322	2,165	2,079	1,831
$U_{rév.} (V)$	0,1439	0,1598	0,1805	0,1960	0,2051	0,2115	0,2251
d (unité pH)	- 0,53	- 0,51	- 0,48	- 0,465	- 0,47	- 0,45	- 0,45

Dans les méthodes utilisées pour l'étude des tampons, c'est-à-dire en ajoutant des volumes croissants de solution de la molécule neutre dans une solution de son sel, la force ionique reste à peu près constante et l'on obtient pour chaque solvant une série de valeurs de d qui varient peu avec pH^* .

Nous donnerons un seul exemple de calcul de pH^* et de détermination de d pour les tampons dans le tableau XIII.

T A B L E A U X I I I

Aniline-chlorhydrate dans 80 % d'acétone

A un volume $V=50 \text{ cm}^3$ d'une solution 5.10^{-3} M de chlorhydrate
on ajoute des volumes x d'une solution $0,1 \text{ M}$ d'aniline

x (cm^3)	$I.10^3$ mole.l^{-1}	pH^*	pH	$U_{\text{rév.}} (V)$	d (unité pH)
0,1	4,99	3,09	2,28	0,2433	- 0,81
0,2	4,98	3,13	2,31	0,2411	- 0,82
0,5	4,95	3,22	2,41	0,2357	- 0,81
0,8	4,92	3,31	2,50	0,2304	- 0,81
1,0	4,90	3,36	2,56	0,2272	- 0,80
1,5	4,85	3,47	2,67	0,2202	- 0,80
2,0	4,81	3,57	2,76	0,2145	- 0,81
3,0	4,72	3,72	2,91	0,2057	- 0,81
4,0	4,63	3,83	3,03	0,1990	- 0,80
5,0	4,54	3,92	3,11	0,1937	- 0,80
6,0	4,46	3,99	3,19	0,1892	- 0,80
7,0	4,39	4,05	3,25	0,1855	- 0,80

On obtient de tels résultats pour tous les acides faibles étudiés dans les divers mélanges. Les concentrations en sel sont toujours égales à 5.10^{-3} M de façon que la force ionique I reste constante quel que soit le soluté. Afin de montrer l'influence de la force ionique, nous avons procédé à quelques essais dont nous donnons un exemple dans le tableau XIV.

T A B L E A U X I V

Aniline-chlorhydrate dans 60 % en poids d'acétone
 A un volume $V=50 \text{ cm}^3$ d'aniline 5.10^{-3} M on ajoute des
 volumes x d'une solution 0,1M de chlorhydrate.

X_3 (cm^3)	$I.10^3$ mole.l^{-1}	pH^*	pH	$U_{\text{Rév.}} (\text{V})$	d (unité pH)
0,1	0,191	5,10	4,80	0,0934	- 0,30
0,2	0,381	4,80	4,52	0,1102	- 0,28
0,3	0,571	4,63	4,35	0,1202	- 0,28
0,4	0,761	4,51	4,24	0,1271	- 0,27
0,5	0,949	4,42	4,15	0,1322	- 0,27
0,6	1,136	4,34	4,08	0,1366	- 0,26
0,8	1,509	4,23	3,97	0,1429	- 0,26
1,0	1,879	4,14	3,88	0,1480	- 0,26
1,3	2,428	4,03	3,79	0,1536	- 0,24
1,7	3,150	3,92	3,68	0,1601	- 0,24
2,0	3,684	3,86	3,62	0,1630	- 0,24
3,0	5,422	3,70	3,48	0,1716	- 0,22
4,0	7,094	3,60	3,38	0,1778	- 0,22
5,0	8,726	3,51	3,30	0,1822	- 0,21

On observe dans les résultats du tableau XIV une variation non négligeable de d . Les résultats obtenus dans les mélanges eau-acétone pour l'ensemble des tampons et solutions d'acides forts sont groupés dans le tableau XV. Dans le cas de HCl et HClO_4 dans les mélanges à moyenne et forte teneur en acétone, on constate que d varie avec pH^* (ou la force ionique) ; nous avons alors choisi les valeurs de d correspondant à la force ionique $I = 5.10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$ qui est celle de toutes les solutions tampons étudiées.

b) - Mélanges Eau-DMSO

Comme dans le cas des mélanges eau-acétone nous donnerons un exemple de détermination de d dans une solution d'acide fort (tableau XVI) et un exemple de détermination de d dans les solutions tampons (tableau XVII).

T A B L E A U XV

Valeurs du paramètre d (en unités pH) dans les mélanges eau-acétone déterminés pour $I=5.10^{-3}M$.

poids acétone	HCl (84)	HCl	HClO ₄	CH ₃ COOH CH ₃ COOK	φCOOH φCOOK	φNH ₂ φNH ₃ Cl	DN 2,6 P	$\bar{d}$
10	-0,03	-0,03	-0,02	-0,04	-0,03	-0,05	-	-0,03±0,02
20	-0,04	-0,03	-0,03	-0,05	-0,05	-0,07	-0,09	-0,05±0,02
30	-0,05	-0,06	-0,05	-0,07	-0,09	-0,09	-	-0,07±0,02
40	-0,07	-0,08	-0,08	-0,09	-0,08	-0,11	-0,14	-0,10±0,03
50	-0,11	-0,14	-0,12	-0,14	-0,15	-0,19	-	-0,15±0,03
60	-0,20	-0,26	-0,23	-0,24	-0,21	-0,25	-0,26	-0,24±0,03
70	-0,38	-0,43	-0,43	-0,40	-0,42	-0,45	-	-0,43±0,03
80	-0,72	-0,83	-0,94	-	-	-0,80	-	-0,86±0,04

T A B L E A U XVI

HCl dans le mélange contenant 20 % en poids de DMSO.

pH*	3,323	3,153	3,054	2,869	2,755	2,660	2,410
pH	3,425	3,250	3,128	2,958	2,843	2,755	2,503
U _{rév.} (V)	0,1765	0,1875	0,1950	0,2045	0,2115	0,2171	0,2313
$\bar{d}$ (unité pH)	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09

T A B L E A U XVII

Tampon acétique dans 60 % en poids de DMSO

pH*	7,64	7,34	6,93	6,64	6,47	6,34	6,16	6,04
pH	8,24	7,94	7,51	7,23	7,06	6,94	6,75	6,64
U _{rév.} (V)	-0,1023	-0,0845	-0,0606	-0,0432	-0,0330	-0,0256	-0,0152	-0,0081
$\bar{d}$ ité pH	0,60	0,60	0,58	0,59	0,59	0,60	0,59	0,60

Les résultats généraux relatifs aux valeurs de d dans les mélanges eau-DMSO sont rassemblés dans le tableau XVIII.

T A B L E A U X V I I I

Mélanges eau-DMSO - Valeurs de $\bar{d}$ en unités pH pour $I=5.10^{-3}M$.

% poids de DMSO	HCl (91)	HCl	HClO ₄	CH ₃ COOH CH ₃ COOK	φCOOH φCOOK	$\bar{d}$ (unité pH)
10	0,02	0,03	0,03	0,02	-	0,03 ± 0,01
20	0,07	0,10	0,09	0,09	0,10	0,09 ± 0,01
30	0,17	0,15	0,16	0,14	0,18	0,16 ± 0,02
40	0,29	0,28	0,28	0,26	0,27	0,28 ± 0,02
50	0,43	0,45	0,46	0,46	0,47	0,46 ± 0,01
60	0,59	0,60	0,62	0,64	0,59	0,61 ± 0,03
70	0,77	0,78	0,79	0,80	0,80	0,79 ± 0,01
80	0,84	0,86	0,90	0,85	0,83	0,86 ± 0,04

2-2-3 : Discussion

A) - Analyse des résultats expérimentaux

a) - Solvant eau-acétone

Si l'électrode de verre, réversible au proton, a un potentiel normal E_V^θ constant comme nous l'avons admis, la correspondance entre potentiel d'électrode et pH^* d'une solution est représentée par une droite de pente théorique $k = 59,16$ mV à 25°C. D'autre part, le potentiel d'une électrode au calomel immergée dans une solution contenant des ions chlore (pont à solution aqueuse saturée de KCl par exemple) n'est fonction que de l'activité de ces ions.

Ainsi la tension réversible de la pile constituée à l'aide de ces deux électrodes doit être reliée linéairement au pH^* de la solution par le facteur $k = 59,16$ mV, à condition toutefois que la tension de diffusion à la jonction liquide soit indépendante de pH^* . En d'autres termes, si

$$F E_V^\theta - F E_C + F \phi_J + \mu_{H^+}^\theta(5) = F U^\theta = \text{constante}$$

L'équation (5) devient $F U = F U^0 + 2,3RT \text{ pH}^*$, c'est-à-dire que $F U$ varie linéairement avec pH^* .

Les mesures que nous avons effectuées nous permettent de justifier ou non cette hypothèse par la seule considération des courbes $U_{\text{rév.}} = f(\text{pH}^*)$.

Cas des solutions d'acides forts

Dans tous les mélanges étudiés les représentations $U = f(\text{pH}^*)$ sont linéaires mais les pentes de ces droites expérimentales, proches de 59 mV dans les solvants riches en eau, diminuent lorsque la teneur en acétone augmente. La linéarité est presque parfaite et l'imprécision sur la lecture de U , estimée à 0,3 mV, peut expliquer la très faible dispersion des points expérimentaux que l'on observe quelquefois (fig. 10 et 11). Les valeurs des pentes que nous avons calculées sont rassemblées dans le tableau XIX.

T A B L E A U X I X

pentés (en mV) des droites $U = f(\text{pH}^*)$ dans eau-acétone.

% poids	HCl	HClO ₄
20	58,8±0,5	59,0±0,5
30	58,3±0,5	59,2±0,5
40	57,0±0,5	58,4±0,5
50	55,6±0,5	57,6±0,5
60	55,1±0,5	56,4±0,5
70	56,6±0,5	56,6±0,5
80	54,3±0,5	54,3±0,5

Une légère différence des pentes apparaît entre les deux acides pour les mélanges riches en eau ; elle n'est pas significative et peut être due à l'imprécision expérimentale.

La variation de pente observée, en augmentant la teneur en acétone, peut avoir plusieurs causes :

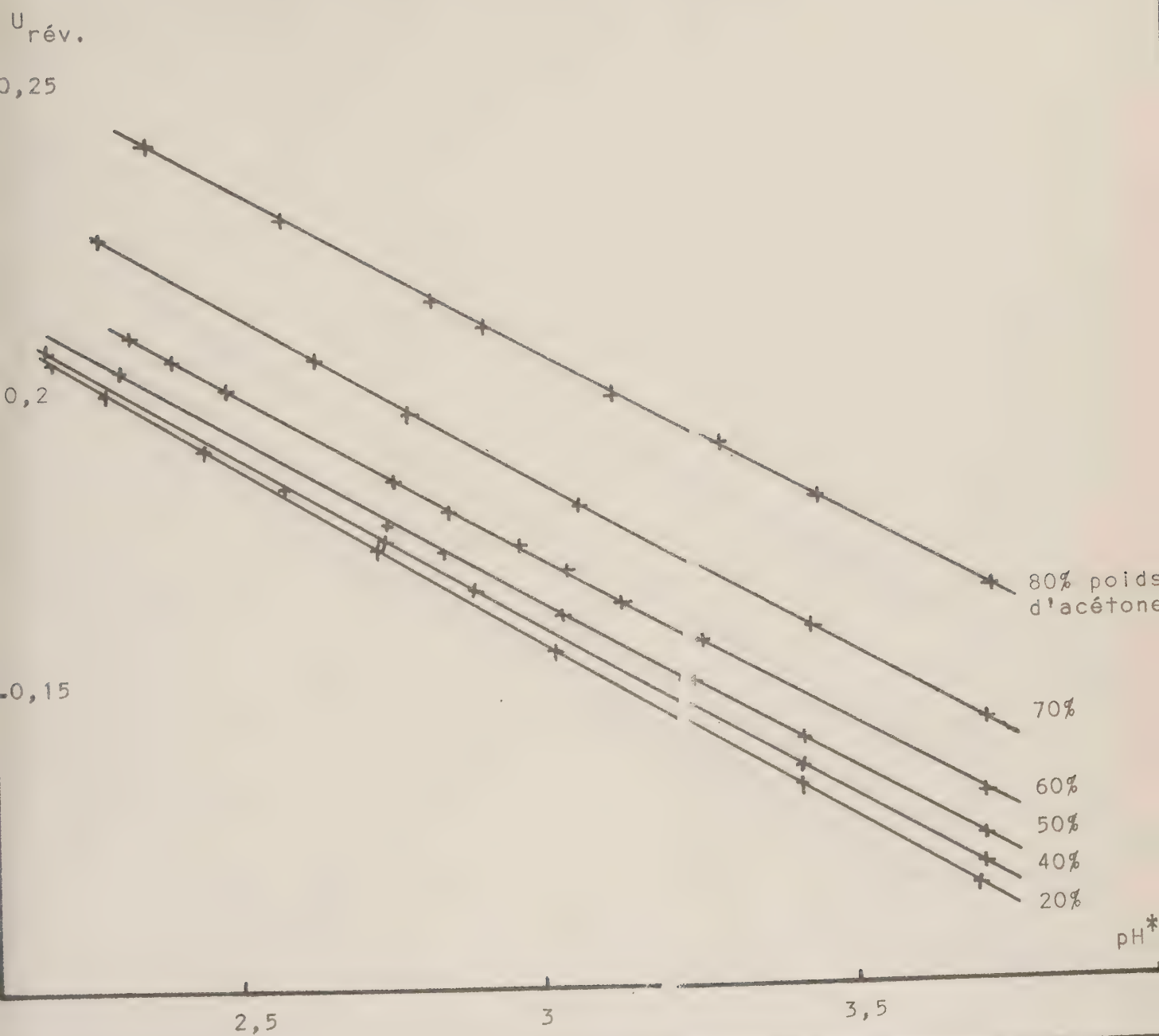


FIGURE 10 : $U_{rév.} = f(pH^*)$ pour HCl dans les mélanges eau-acétone.

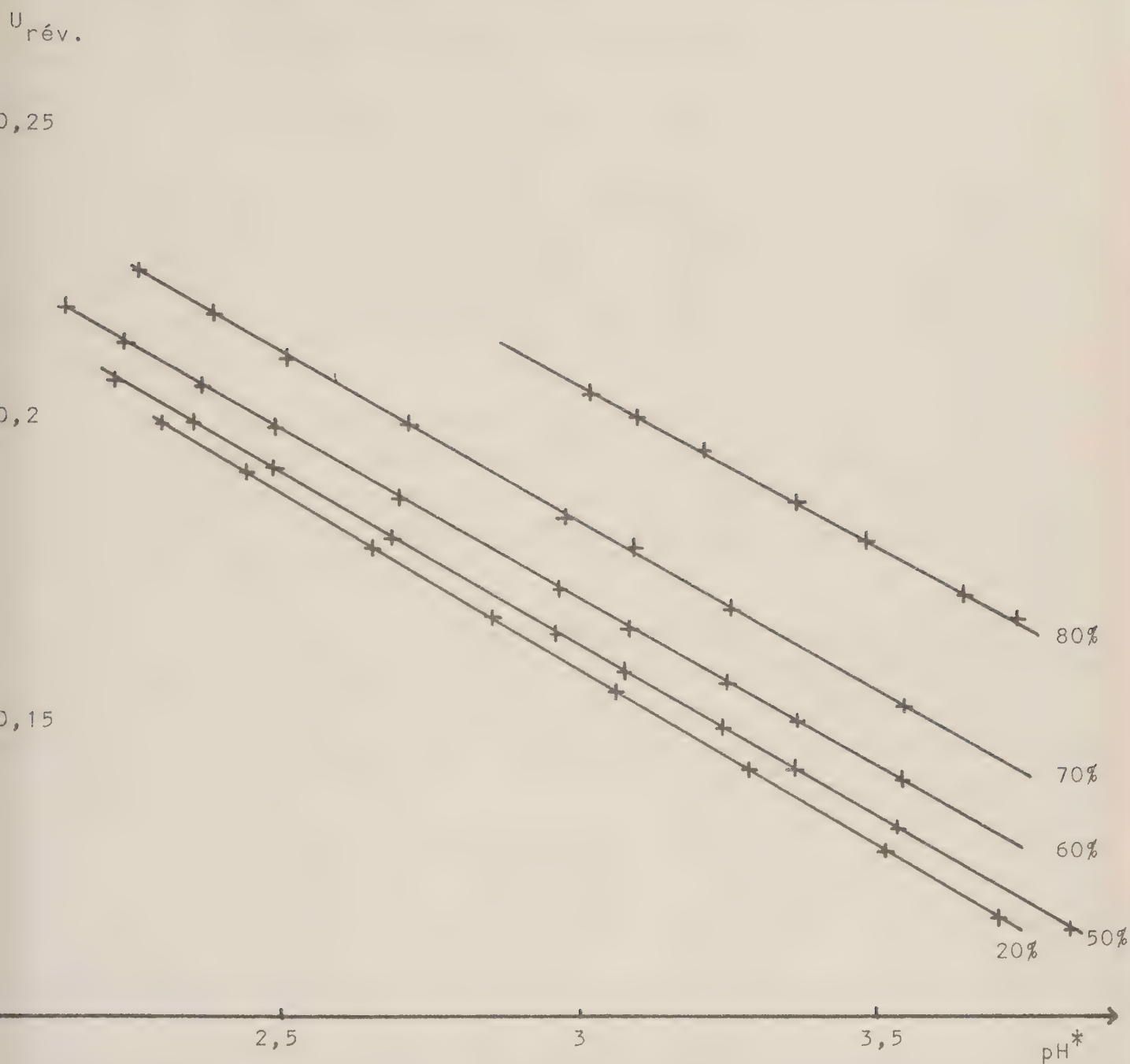


FIGURE 11 : $U_{\text{rév.}} = f(\text{pH}^*)$ pour HClO_4 dans les mélanges eau-acétone.

- les acides ne sont pas totalement dissociés dans les mélanges étudiés,
- le potentiel normal de l'électrode de verre varie avec pH^* ,
- le potentiel de jonction ϕ_J varie avec pH^*

La première cause est à rejeter. En effet, lorsque les acides ne sont pas totalement dissociés la courbe $U = f(\text{pH}^*)$ n'est plus linéaire or, dans tous les cas, nous avons obtenu des droites. De plus, dans les mélanges à 70 % et 80 % d'acétone les calculs de pH^* sont effectués en tenant compte de l'association des ions.

Le potentiel normal de l'électrode de verre, bien que susceptible de faibles variations lorsque l'on passe d'une solution aqueuse à une solution mixte, ne subit pas de perturbations suffisamment importantes pour expliquer l'intensité des phénomènes observés.

Il semble donc que la variation de pente soit due essentiellement à une variation de ϕ_J lorsque la concentration en protons augmente. Il est possible de relier ϕ_J à pH^* ; en effet, soient deux solutions, 1 et 2, de concentration en ions H^+ différentes. On peut écrire :

$$U_1 = E_V^\theta - E_C - k \text{pH}_1^* + \phi_{J_1}$$

$$U_2 = E_V^\theta - E_C - k \text{pH}_2^* + \phi_{J_2}$$

Si E_V et E_C sont constantes :

$$U_2 - U_1 = \phi_{J_2} - \phi_{J_1} + k(\text{pH}_1^* - \text{pH}_2^*)$$

Expérimentalement on constate que : $U = \text{cte} - k' \text{pH}^*$ ($k' \neq k$)

D'où
$$U_2 - U_1 = K'(\text{pH}_1^* - \text{pH}_2^*)$$

$$\phi_{J_2} - (k - k')\text{pH}_2^* = \phi_{J_1} - (k - k')\text{pH}_1^*$$

Par conséquent $\phi_J - (k - k')pH^*$ est une quantité constante

$$\text{Si } (k - k') = k'' \quad \phi_J = \text{cte} + k'' pH^*$$

Donc, dans le domaine des valeurs de pH^* que nous avons étudié, le potentiel de jonction ϕ_J varierait linéairement avec le logarithme de l'activité des ions H^+ dans la solution. Pour les mélanges suffisamment riches en solvant organique, pour lesquels la pente des droites est différente de 59 mV, on constate une variation linéaire des valeurs de d en fonction de pH^* ; $|d|$ diminue lorsque pH augmente. On peut montrer que la variation de ϕ_J , si elle se produit selon l'équation proposée, est cause d'une décroissance de $|d|$ telle que nous l'observons. En effet, pour les deux solutions 1 et 2, on a :

$$\phi_{J_1} = \text{cte} + k'' pH_1^*$$

$$\phi_{J_2} = \text{cte} + k'' pH_2^*$$

$$\text{Donc} \quad \phi_{J_2} - \phi_{J_1} = k''(pH_2^* - pH_1^*)$$

$k'' = k - k'$ est toujours positif car $k' < k$.

Si $pH_1^* < pH_2^*$ alors $k''(pH_2^* - pH_1^*) > 0$ et $\phi_{J_2} - \phi_{J_1} > 0$

$$\text{Or} \quad d_1 = -\log Y_+ - \frac{{}^S\phi_{J_1} - {}^W\phi_J}{k} \quad \text{et} \quad d_2 = -\log Y_+ - \frac{{}^S\phi_{J_2} - {}^W\phi_J}{k}$$

$$d_2 - d_1 = \frac{\phi_{J_1} - \phi_{J_2}}{k} < 0$$

Cela implique que $|d|$ diminue quand pH^* croît, ce qui est vérifié expérimentalement.

Lors de l'étude et de la détermination des valeurs de d dans différents solvants mixtes, DOUHERET (91, 92) constate une variation importante non linéaire de ce paramètre pour des solutions très acides ($pH < 2$). Les calculs de pH^* sont effectués en utilisant la loi de DEBYE-HÜCKEL dont la validité peut être

mise en doute lorsque la concentration en ions H^+ est supérieure à 10^{-2} mole/l. D'autre part, il n'est tenu aucun compte des facteurs de dissociation de HCl dans les mélanges riches en solvant organique. Cependant, malgré ces quelques remarques qui enlèvent quelque rigueur aux résultats expérimentaux, il semble incontestable qu'il existe une anomalie dans la variation de ϕ_j aux très faibles pH^* (79, 80).

Cas des solutions tampons

Le tracé des graphiques $U = f(pH^*)$ a été réalisé pour tous les systèmes étudiés ; dans tous les cas, ces représentations sont linéaires avec une pente de $(59 \pm 0,5)mV$ lorsque les sels sont totalement dissociés. Aucune variation sensible de la pente en fonction de pH^* n'a été observée lorsque la force ionique de la solution reste approximativement constante lors des mesures (exemple tableau XIII). Le paramètre d reste alors évidemment constant lors d'une mesure.

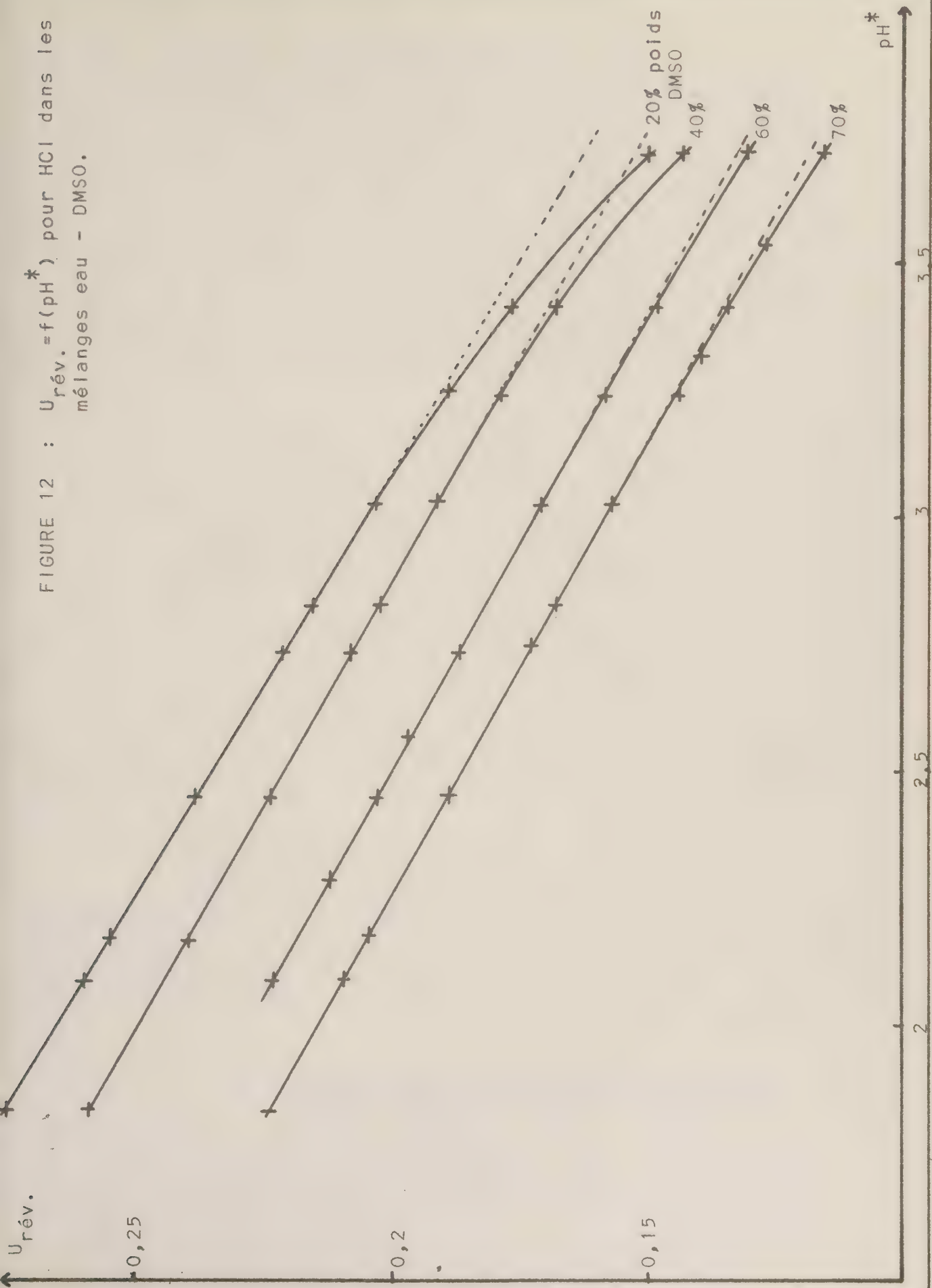
Quelques résultats sont obtenus en procédant de façon telle que la force ionique varie au cours de l'essai (exemple tableau XIV). Pour cet exemple la courbe $U = f(pH^*)$ est linéaire mais sa pente est évaluée à $(55,5 \pm 0,5)mV$ et l'on peut alors tenir le même raisonnement que pour les solutions d'acides forts, ce qui conduit également à une variation linéaire de ϕ_j en fonction de pH^* .

b) - Solvant eau-DMSO

Cas des solutions d'acide fort :

Les représentations $U = f(pH^*)$ ne sont pas linéaires sur toute la gamme de pH^* utilisée lors d'une mesure. Même lorsque la teneur en DMSO est faible, les premiers points se situent en dehors de la droite déterminée par les points suivants (fig. 12). La dissociation de HCl dans les mélanges est pourtant complète et ce phénomène est certainement lié à la cinétique des réactions d'équilibre à l'électrode de verre.

FIGURE 12 : $U_{\text{rév.}} = f(\text{pH}^*)$ pour HCl dans les
mélanges eau - DMSO.



Lorsque l'électrode a atteint un état d'équilibre stable dans le solvant, les points expérimentaux sont alignés. Il n'est pas exclu que le potentiel normal de l'électrode de verre puisse varier légèrement entre l'eau et les mélanges eau-DMSO ; pour un mélange à 20 % de DMSO cette variation devrait être très faible, or nous observons un écart à la linéarité qui est important. Cette déviation ne semble donc pas due à une variation de E_V^θ . Les pentes des droites $U = f(\text{pH}^*)$ diffèrent notablement de la valeur théorique lorsque l'on enrichit le mélange en DMSO. Nous indiquons quelques valeurs dans le tableau XX.

T A B L E A U X X

Pentes (en mV) des droites $U = f(\text{pH}^*)$ dans eau-DMSO.

% poids DMSO	HCl	HClO ₄
20	59,0 ± 0,5	59 ± 0,5
40	57,2 ± 0,5	57,5 ± 0,5
60	56,6 ± 0,5	56,6 ± 0,5
80	56,5 ± 0,5	57,2 ± 0,5

Pour chaque mélange envisagé les variations de d avec pH^* sont moins importantes que pour les mélanges correspondants eau-DMSO.

Cas des solutions tampons

Comme dans le cas des mesures dans les mélanges eau-acétone, nous avons travaillé à force ionique constante $I = 5.10^{-3} \text{M}$ et les résultats se traduisent par des valeurs de d indépendantes de pH^* et des pentes proches de 59 mV.

B) - Comparaison de nos résultats avec les prévisions de l'équation de HENDERSON

L'équation de HENDERSON exprime la tension de diffusion entre deux solutions I et II situées de part et d'autre

d'une jonction liquide, elle s'écrit :

$$\phi_J = \frac{RT}{F} \int_{I}^{II} \sum_i \left(\frac{T_i}{Z_i} d \ln a_i \right)$$

T_i : nombre de transport de l'ion i .

Z_i : charge transportée par l'ion i .

Cette formule n'est utilisable que lorsque les solvants sont identiques dans les phases I et II ; en effet, c'est seulement dans ce cas que l'intégration est possible car il n'y a pas variation de mobilité ionique d'un compartiment à l'autre.

Après transformation, l'équation d'HENDERSON conduit à une expression en fonction des mobilités ioniques. Lorsque la jonction a lieu entre des solutions d'HCl et de KCl (solution saturée) dans le même solvant on peut écrire :

$$\phi_J = - \frac{RT}{F} \left\{ \frac{C_{HCl} (\lambda_{H^+}^{\circ} - \lambda_{Cl^-}^{\circ})}{C_{HCl} (\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ})} - \frac{C_{KCl} (\lambda_{K^+}^{\circ} - \lambda_{Cl^-}^{\circ})}{C_{KCl} (\lambda_{K^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ})} \right\} \ln \frac{C_{HCl} (\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ})}{C_{KCl} (\lambda_{K^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ})}$$

Il est donc possible de calculer ϕ_J connaissant les λ° des ions dans le solvant. On montre expérimentalement que ϕ_J est proportionnel à $\log C_{HCl}$. Ainsi, AUFAUVRE (89) a calculé la pente de la droite $\phi_J = f(\log C_{HCl})$ dans l'acétone ; elle est évaluée à environ $9 \cdot 10^{-3}$. Dans l'eau, les calculs que nous avons effectués indiquent une pente de l'ordre de 10^{-3} .

Donc, en solution diluée pour laquelle la concentration et l'activité du proton dans la solution sont voisines, on remarque que :

- ϕ_J varie linéairement avec pH,
- La variation de ϕ_J est beaucoup plus importante dans l'acétone que dans l'eau.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que le cas de solutions d'acides forts pour lesquels seuls les deux ions issus de la dissociation sont présents dans la solution. La variation de ϕ_J est alors directement reliée à $\log C_{HCl}$.

Dans le cas d'un mélange tampon (par exemple le mélange aniline-chlorhydrate) ϕ_J peut s'exprimer par l'équation :

$$\phi_J = - \frac{RT}{F} \left\{ \frac{(C_{\Phi NH_3} + \lambda_{\Phi NH_3}^{\circ} + C_{H^+} + \lambda_{H^+}^{\circ} - C_{Cl^-} - \lambda_{Cl^-}^{\circ}) - C_{KCl} (\lambda_{K^+}^{\circ} - \lambda_{Cl^-}^{\circ})}{C_{\Phi NH_3} + \lambda_{\Phi NH_3}^{\circ} + C_{H^+} + \lambda_{H^+}^{\circ} + C_{Cl^-} - \lambda_{Cl^-}^{\circ} - C_{KCl} (\lambda_{K^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ})} \right\} \\ \times \ln \frac{(C_{\Phi NH_3} + \lambda_{\Phi NH_3}^{\circ} + C_{H^+} + \lambda_{H^+}^{\circ} + C_{Cl^-} - \lambda_{Cl^-}^{\circ})}{C_{KCl} (\lambda_{K^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ})}$$

- Si $C_{\Phi NH_3^+}$ et C_{Cl^-} sont grands vis-à-vis de C_{H^+} , il est évident qu'une faible variation de pH modifiera très peu ϕ_J . C'est le cas pour les mesures rassemblées dans le tableau XIII ; la variation de pH n'entraîne pas celle de ϕ_J car les concentrations $C_{\Phi NH_3^+}$ et C_{Cl^-} , qui sont déterminables dans le calcul, restent constantes.

- Lorsque ces concentrations varient (cas du tableau XIV), ϕ_J varie en fonction de pH.

Nos résultats expérimentaux concernant une jonction eau-mélange hydro-organique pour laquelle on ne peut exploiter l'expression de HENDERSON. Cependant, l'ensemble des observations que nous avons faites sont compatibles, comme nous allons le voir, avec les conclusions théoriques résultant de l'équation de HENDERSON. Les correspondances sont rassemblées dans le tableau XXI.

En conclusion, bien que l'équation de HENDERSON ne permette pas de calculer les tensions de diffusion entre des solutions dans des solvants différents, elle fournit une interprétation "qualitative" de leurs variations qui suivent les mêmes lois que pour une jonction entre deux solvants identiques.

Compte tenu des conclusions auxquelles les résultats expérimentaux nous ont conduit, il est possible d'expliciter les diverses équations utilisées dans le domaine de pH considéré.

Correspondance entre les observations expérimentales et l'équation de HENDERSON.

OBSERVATIONS EXPERIMENTALES ==> CONCLUSION			INDICATIONS FOURNIES PAR L'EQUATION DE HENDERSON	
Solutions d'acides forts.	milieux riches en eau	-d constant -droites $U=f(pH^*)$ de pentes proches de 59 mV.	-variation très faibles de ϕ_J avec pH^* .	faibles variations de ϕ_J pour une jonction entre deux solutions aqueuses.
	milieux plus riches en solvant organique.	-variation de d avec pH^* -droites $U=f(pH^*)$ de pentes différentes de 59 mV. -pentes ↘ quand % en solvant organique ↗	-variations de ϕ_J linéaires* avec pH^* .	variations plus importantes de ϕ_J pour une jonction entre deux solvants organiques identiques.
Solutions Tampons	concentrations ioniques importantes.	-d constant -pentes des droites proches de 59 mV.	-variations très faibles de ϕ_J avec pH	variation faible de ϕ_J
	concentrations ioniques faibles.	-Variations de d avec pH^* -pentes différentes de 59 mV.	-variations linéaires* de ϕ_J avec pH^* .	variation plus importante de ϕ_J

On peut, en effet, écrire $\phi_J = \phi_J^0 + k'' \text{pH}^*$

$$\text{et } \text{pH}^* = + \text{pH}_{\text{exp.}} + \log Y_+ + \frac{s\phi_J^0 - w\phi_J^0}{k} + \frac{s k'' - w k''}{k} \text{pH}^*$$

$s\phi_J^0$ et $w\phi_J^0$ sont les potentiels de diffusion dans le solvant S et dans l'eau définis pour $\text{pH}^* = 0$.

Le paramètre d, défini précédemment par $d = \text{pH}_{\text{exp.}} - \text{pH}^*$ peut être explicité selon

$$d = d^0 - \frac{(s k'' - w k'')}{k} \text{pH}^* \quad \text{avec} \quad d^0 = - \log Y_+ - \frac{s\phi_J^0 - w\phi_J^0}{k}$$

L'expérience montre que $w k'' \approx 0$, ce qui se traduit par

$$d = d^0 - \frac{s k''}{k} \text{pH}^*$$

Cette équation est vérifiée tout au long des déterminations expérimentales.

Exemple : HCl dans 80 % en poids d'acétone.

$$s k'' = 59,2 - 54,3 = 4,9 \text{ mV} \quad \frac{s k''}{k} = 0,083$$

$$\text{donc } d = d^0 - 0,083 \text{pH}^*$$

$$\text{Or, pour } \text{pH}_1^* = 3,740 \quad d_1 \text{ expérimental} = -1,020$$

$$\text{pH}_2^* = 2,362 \quad d_2 \text{ expérimental} = -0,897$$

$$\text{Donc } \Delta d \text{ expérimental} = 0,123$$

La formule indique $\Delta d = 0,083 \times \Delta \text{pH}^* = 0,115$ et représente bien les variations.

Remarque : cette équation permettrait théoriquement de déterminer d^0 mais il faudrait vérifier sa validité sur toute l'étendue de l'échelle de pH^* et nous doutons qu'elle puisse être utilisée pour $\text{pH}^* < 2$.

C) - Rôle du solvant

Les variations de d avec la fraction molaire en

constituant organique et avec l'inverse de la constante diélectrique sont représentées sur les figures 13 et 14. Les valeurs de d dans les mélanges eau-éthanol proviennent de la littérature (85). Les courbes relatives aux mélanges eau-DMSO et eau-éthanol présentent un maximum pour une fraction molaire proche de 0,45 ; ce maximum n'existe pas dans les mélanges eau-acétone.

Par contre, pour les trois séries de solvants, on note un point d'inflexion pour $0,10 < x < 0,20$. Cette particularité a été relevée dans d'autres solvants tels que eau-diméthylformamide et eau-acétonitrile (91, 92). Depuis longtemps on a remarqué que les propriétés physico-chimiques des solutions hydro-organiques présentaient des anomalies pour des fractions molaires en solvant organique inférieures à 0,2. Sur la base de résultats expérimentaux certains auteurs (93, 94) remarquent que la fonction enthalpie libre varie souvent de façon monotone et ne représente pas très nettement les modifications de solvation du soluté ou les changements de structure du solvant. Les fonctions enthalpie et entropie sont plus représentatives des perturbations subies par le milieu. L'eau est un liquide fortement structuré ayant l'ossature traditionnelle de la glace. On admet généralement que l'addition de certains cosolvants organiques conduit, soit à la rupture de l'ordre, soit à une augmentation du degré de structuration ; dans ce dernier cas, cette croissance de structuration atteint un maximum (pour $x = 0,1$ à $0,2$) au-delà duquel la structure propre à l'eau commence à se briser jusqu'à ce que le solvant devienne un mélange dans lequel les structures des deux cosolvants n'ont plus de rapport avec celles qu'ils avaient à l'état pur.

Ainsi, deux types de solvants organiques sont à considérer (93, 94),

- Les composés promoteurs de structure (structure making), tels que les alcools, les amines, les cétones, ne possèdent qu'un seul centre hydrophile capable de donner lieu à une

liaison hydrogène et dont la molécule présente une partie hydrophobe plus ou moins importante.

- Les composés briseurs de structure (structure breaking), tels que amides, polyalcools, H_2O_2 , DMSO, caractérisés par la présence de plusieurs centres donneurs ou accepteurs d'électrons qui leur confère une grande miscibilité à l'eau selon le modèle d'hydratation le plus simple avec démolition de la structure de l'eau. Il est possible, toutefois, qu'il y ait création d'un nouveau type d'ordre et formation de nouvelles structures comme ce serait le cas dans les mélanges eau-DMSO ou eau-dioxanne (93, 94).

Les maximums des courbes ne peuvent pas être interprétés rationnellement en fonction des caractéristiques du milieu. On peut seulement constater que, pour les mélanges eau-éthanol, la courbe $d = f(x)$ présente un maximum que l'on retrouve dans les variations de $\delta\mu_{H^+}^\theta$ avec la concentration en solvant organique (75, 80, 85). Les courbes de variation de d avec la fraction molaire des constituants organiques présentent des points d'inflexion. L'origine de ces points d'inflexion peut être interprétée à partir de la notion de promoteurs ou briseurs de structure. Ils pourraient correspondre au maximum de structure de l'eau dans les mélanges hydro-organiques bien que, dans le cas des solvants eau-DMSO, les phénomènes de structuration ne puissent être comparés à ceux qui existent dans les deux autres solvants mixtes (93, 94).

Cependant, il n'est pas permis de tirer de conclusions révélatrices quant aux variations de ϕ_j tant que l'on ne connaît pas les variations de potentiel chimique normal du proton dans tous les milieux mixtes. Les valeurs de $\delta\mu_{H^+}^\theta$ dans les mélanges eau-éthanol et eau-méthanol ont permis le calcul de ϕ_j (67). Dans les autres mélanges aucune valeur de $\delta\mu_{H^+}^\theta$ n'est actuellement connue.

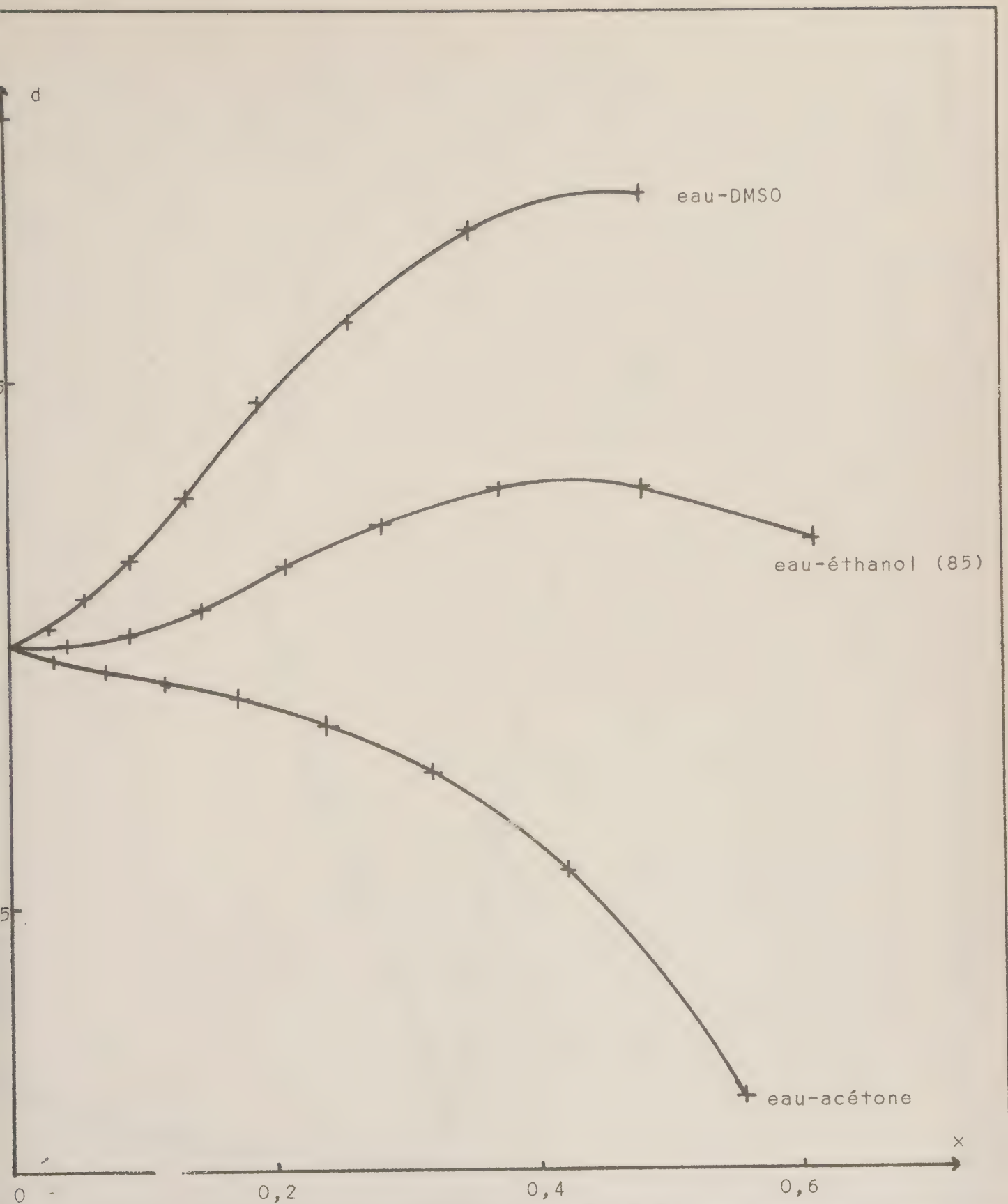


FIGURE 13 : Variations du paramètre d avec la fraction molaire de solvant organique.

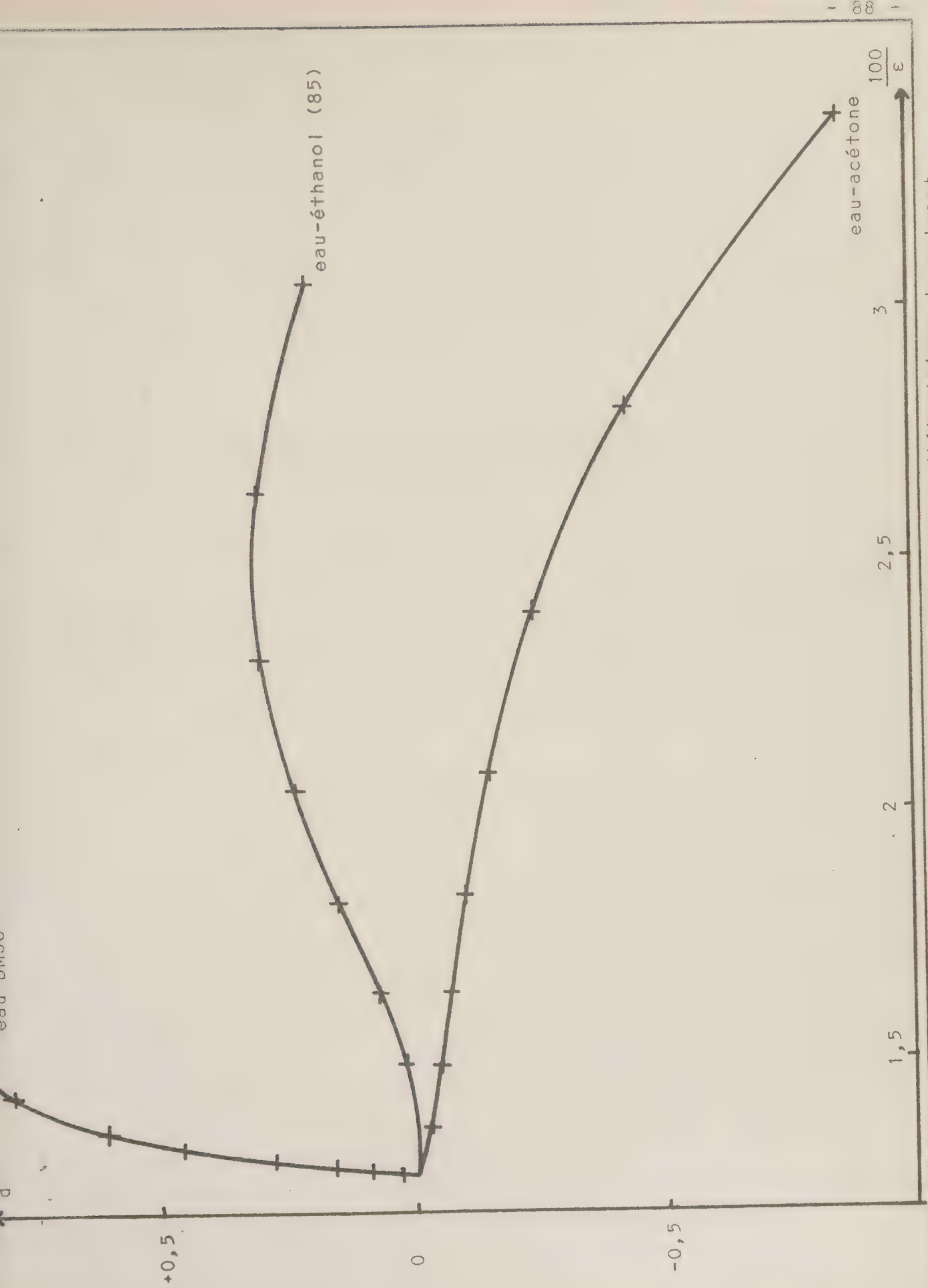


FIGURE 14 : Variations du paramètre d avec la constante diélectrique du solvant.

En conclusion, on voit que la détermination des valeurs de d dans les solvants mixtes et l'étude de ses variations avec les différents facteurs permet l'utilisation d'une électrode au calomel à remplissage aqueux pour la mesure des pH dans ces solvants, l'étalonnage étant réalisé avec un tampon aqueux. La précision des mesures effectuées dans ces conditions est de l'ordre de 0,04 unité pH.

2 - 3

DISSOCIATION DES DHAC EN MILIEU MIXTE FACTEURS DE CHANGEMENT DE MILIEU

2-3-1 : Généralités

La méthode de mesure des pH, discutée au paragraphe précédent, permet de déterminer les constantes de dissociation d'acides faibles dans les solvants hydro-organiques.

Pour les DHAC les constantes de dissociation s'écrivent (cf p.21)

$$pK_1 = pH - \log \frac{\{RH^-\}}{\{RH_2\}} - \log Y_{RH^-} + \log Y_{RH_2}$$

$$pK_2 = pH - \log \frac{\{R^{--}\}}{\{RH^-\}} - \log Y_{R^{--}} + \log Y_{RH^-}$$

L'expérience nous permet de déterminer les valeurs apparentes pK'_1 et pK'_2 et la loi de DEBYE-HÜCKEL, dans ses limites de validité, est utilisée pour évaluer les coefficients d'activité des ions. Il est, néanmoins, difficile de calculer les coefficients d'activité des ions des DHAC, ceux-ci ne sont certainement pas assimilables au modèle classique (charge ponctuelle de distance minimale d'approche supposée arbitrairement égale à 5 Å dans tous les milieux) à cause de leur volume important et de leur distribution de charge pouvant être fonction du solvant. En outre, il est difficile d'admettre que le coefficient d'activité des molécules neutres est voisin de 1 car il existe des

interactions électrostatiques avec ces molécules fortement polaires (certains auteurs (95 à 99) ont pu déterminer les coefficients d'activités réelles de molécules neutres en présence de sels).

Nous avons donc préféré déterminer les constantes thermodynamiques K_1 et K_2 sans faire appel à des calculs de coefficients d'activité. C'est ainsi que, dans les mélanges eau-éthanol, pK_1 et pK_2 ont été déterminés à force ionique nulle par extrapolation des valeurs pK'_1 et pK'_2 en fonction de $\sqrt{I}$. Cette méthode a nécessité la multiplication du nombre de mesures car dans chaque solvant pK'_1 et pK'_2 ont été calculées pour cinq ou six valeurs de la force ionique I .

Nous avons constaté que, à condition que la force ionique ne soit pas trop élevée ($I < 0,02$), l'évaluation des coefficients d'activité par la loi de DEBYE-HÜCKEL sous sa forme $-\log \gamma = \frac{A\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}}$ conduisait à des valeurs compatibles avec les résultats obtenus par le procédé d'extrapolation.

2-3-2 : Méthodes de détermination des constantes de dissociation

Plusieurs méthodes expérimentales utilisant la technique de dosage potentiométrique ont été utilisées pour déterminer les constantes de dissociation.

Dans l'eau et les mélanges eau-éthanol, la méthode de BJERRUM (100) nous a permis d'accéder aux deux valeurs K'_1 et K'_2 jusqu'à une teneur en alcool de 40 % en poids ; au-delà, K'_1 est si faible qu'elle ne peut plus être déterminée convenablement par dosage.

Dans les mélanges eau-acétone et eau-DMSO nous n'avons pas essayé de déterminer K'_2 . Lorsque cela était possible, nous avons utilisé la méthode d'évaluation de pK'_1 à demi-neutralisation.

Dans les cas où K_1' et K_2' sont assez proches, ou lorsque leurs valeurs sont très faibles, nous avons utilisé la méthode de SPEAKMAN (101).

a) - Méthode de BJERRUM

Soient C_R la concentration totale en acide RH_2
et C_S la concentration en protons issus de la
dissociation

$$C_R = \{RH_2\} + \{RH^{-}\} + \{R^{--}\}$$

$$C_S = \{RH^{-}\} + 2\{R^{--}\}$$

On définit le nombre moyen n_R d'ions H^+ liés à R^{--} par la relation

$$n_R = \frac{C_S}{C_R} = \frac{K_1'(H^+) + 2(H^+)^2}{K_1' - K_2' + K_1'(H^+) + (H^+)^2}$$

Un calcul simple permet alors d'obtenir les relations

$$pK_1' = pH + \log \frac{n_R - 1}{2 - n_R} + \log \left\{ 1 + \frac{n_R K_2'}{(n_R - 1)(H^+)} \right\} \text{ valable pour } n_R > 1.$$

$$pK_2' = pH + \log \frac{n_R}{1 - n_R} - \log \left\{ 1 + \frac{(2 - n_R)(H^+)}{(1 - n_R) K_1'} \right\} \text{ valable pour } n_R < 1.$$

Si les constantes K_1' et K_2' sont suffisamment différentes, on fait les approximations suivantes :

Si $n_R > 1$, $\frac{K_2'}{(H^+)}$ est petit et $\frac{n_R K_2'}{(n_R - 1)H^+}$ est négligeable devant 1.

Si $n_R < 1$, $\frac{H^+}{K_1'}$ est faible et on néglige $\frac{(2 - n_R)(H^+)}{(1 - n_R) K_1'}$ devant 1.

On obtient alors, suivant la valeur de n_R :

$$pK_1' \equiv pH + \log \frac{n_R - 1}{2 - n_R}$$

$$pK_2' \equiv pH + \log \frac{n_R}{1 - n_R}$$

L'équation de neutralité électrique de la solution s'écrit :

$$C_S = 2C_R + \{OH^{-}\} - \{H^{+}\} - \{K^{+}\}$$

relation qui permet de calculer n_R pour chaque valeur de pH.
La détermination des constantes d'équilibre de dissociation est ramenée à une mesure de pH lors d'un dosage de l'acide par la potasse.

b) - Méthode dite "du pH à demi-neutralisation"

Lors du dosage d'un acide faible par une base forte, le pH de la solution peut s'écrire $pH = pK' + \log \frac{\{RH^-\}}{\{RH_2\}}$

Soient a : la concentration totale en acide

b : la concentration en base ajoutée

A condition que le sel formé soit totalement dissocié et, compte tenu de l'électroneutralité de la solution, on peut écrire :

$$pH = pK' + \log \frac{b - \{OH^-\} + \{H^+\}}{a - b + \{OH^-\} - \{H^+\}}$$

Pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 10 dans l'eau, les concentrations en ions H^+ et OH^- sont négligeables devant b et a-b. De telle sorte qu'à demi-neutralisation pour laquelle $b = \frac{a}{2}$ on obtient :

$$pH_{1/2} = pK' \quad \text{et, par suite} \quad pK = pH_{1/2} - \log_{RH^-}$$

b) - Méthode de SPEAKMAN

Si C est la concentration totale en acide, on écrit :

$C = \{RH_2\} + \{RH^-\} + \{R^{--}\}$ ou, compte tenu des facteurs d'activités Y_0, Y_1, Y_2 relatifs à RH, RH^-, R^{--}

$$C = \{RH_2\} \left\{ 1 + \frac{K_1 Y_0}{(H^+) Y_1} + \frac{K_1 K_2 Y_0}{(H^+)^2 Y_2} \right\}$$

La neutralité électrique permet d'écrire :

$$\{M^+\} + \{H^+\} - \{OH^-\} = \{RH_2\} \left\{ \frac{K_1 Y_0}{(H^+) Y_1} + \frac{2 K_1 K_2 Y_0}{(H^+)^2 Y_2} \right\}$$

Par division membre à membre de ces deux dernières équations et en négligeant les concentrations en H^+ et OH^- dans des domaines convenables, on obtient :

$$\frac{n}{2-n} \frac{(H^+)^2 Y_2}{Y_0} = \left(\frac{1-n}{2-n} \frac{Y_2 (H^+)}{Y_1} \right) K_1 + K_1 K_2 \quad \text{avec} \quad n = \frac{\{M^+\}}{C}$$

Si on prend $Y_0 = 1$ ce qui, comme nous l'avons constaté, est correct pour des solutions diluées, on obtient K_1 et K_2 par mesure de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite

$$\frac{n}{2-n} (H^+)^2 Y_2 \quad \text{fonction de} \quad \frac{(1-n)}{(2-n)} \frac{(H^+)}{Y_1} Y_2$$

2-3-3 : Résultats

La précision des mesures de pH en solvant mixte à l'aide du système d'électrodes verre-calomel a été discutée au chapitre II. L'utilisation de solutions tampons d'étalonnage dans le solvant étudié améliore un peu la précision, mais l'incertitude est encore de 0,03 unité pH au minimum.

Cependant, l'intérêt de la méthode réside dans une mise en oeuvre très facile et la précision des résultats est suffisante lorsqu'il s'agit d'établir des comparaisons entre divers solutés dans un même milieu.

De nombreux travaux expérimentaux ont été effectués dans le but d'estimer l'influence du solvant sur les constantes de dissociation et les théories proposées pour expliquer les variations de pK d'acides faibles ne sont pas toujours suffisantes. Les molécules que nous avons étudiées sont très peu solubles dans l'eau mais leurs solubilités dans les solvants organiques communs est grande. Ainsi nous avons déterminé les pK des DHAc dans les mélanges eau-éthanol, eau-acétone et eau-DMSO et tenté d'établir des comparaisons relatives à la solvatation des molécules neutres et des ions.

Les tableaux XXII, XXIII et XXIV rassemblent les valeurs de pK_1 dans les différents solvants mixtes. Dans le tableau XXII figurent également quelques valeurs de pK_2 dans les mélanges eau-éthanol ; elles sont élevées et leur précision n'est pas très bonne (environ 0,2 unité pH).

T A B L E A U XXII

pK^C (échelle molaire de concentration) dans eau-éthanol.

% poids d'éthanol	X EtOH	DH2,3Ac		DH2,4Ac		DH2,5Ac		DH2,6Ac	
		pK_1	pK_2	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2
0	0	9,00	13,1	7,42	12,02	9,48	12,9	7,94	12,35
9,85	0,041	9,25	13,4	7,64	12,3	9,70	13,2	8,18	12,6
19,7	0,086	9,48	13,9	7,84	12,6	9,90	13,6	8,41	12,9
29,5	0,140	9,69	14,4	8,07	12,8	10,14	13,9	8,67	13,4
39,4	0,203	9,86	-	8,28	13,1	10,35	-	8,92	-
49,2	0,272	10,04	-	8,48	-	10,55	-	9,15	-
59,0	0,360	10,24	-	8,68	-	10,80	-	9,39	-
68,8	0,462	10,50	-	9,00	-	11,10	-	9,67	-
78,6	0,589	10,92	-	9,46	-	11,56	-	10,02	-

T A B L E A U XXIII - pK_1^C dans eau-acétone.

% poids d'acétone	X Acétone	DH2,3Ac	DH2,4Ac	DH2,5Ac	DH2,6Ac	DH3,4Ac	DH3,5Ac
0	0	9,00	7,42	9,48	7,94	7,64	8,38
9,9	0,033	9,40	7,60	9,72	8,20	7,87	8,68
19,7	0,070	9,81	7,98	10,12	8,58	8,24	9,14
29,5	0,115	10,04	8,32	10,48	8,92	8,55	9,60
39,4	0,168	10,24	8,68	10,86	9,28	8,93	10,14
49,3	0,232	10,48	9,14	11,40	9,68	9,36	10,75
59,1	0,309	11,00	9,70	11,99	10,16	9,89	11,42
68,9	0,405	11,73	10,45	12,80	10,94	10,44	12,06

T A B L E A U XXIV - pK_1^C dans Eau - DMSO.

% poids de DMSO	X DMSO	DH2,3Ac	DH2,4Ac	DH2,5Ac	DH2,6Ac	DH3,4Ac	DH3,5Ac
0	0	9,00	7,42	9,48	7,94	7,64	8,38
9,9	0,025	9,12	7,50	9,60	8,06	7,78	8,58
19,7	0,053	9,30	7,63	9,80	8,25	7,98	8,83
29,5	0,087	9,42	7,76	10,00	8,37	8,18	9,06
39,4	0,129	9,58	7,93	10,25	8,53	8,40	9,35
49,3	0,182	9,74	8,15	10,56	8,70	8,60	9,72
59,1	0,250	9,88	8,38	10,87	8,85	8,83	10,16
68,9	0,338	9,94	8,63	11,30	9,07	9,07	10,70

Les variations de pK sont illustrées par les courbes 15, 16 et 17.. L'interprétation de ces variations a souvent fait appel au modèle électrostatique de représentation des ions, les énergies de solvation des ions étant seules prises en considération lors du transfert de l'équilibre de dissociation d'un solvant à l'autre. Les corrélations recherchées ainsi entre valeurs de pK d'acides faibles et constante diélectrique du milieu ont souvent été décevantes car le traitement théorique ne permettait pas de différencier les électrolytes faibles des électrolytes forts. C'est ainsi que les prédictions de BORN relatives aux enthalpies libres normales de transfert des ions, déjà très contestables pour les électrolytes forts, ne sont plus vérifiées pour les acides faibles. Plus récemment, GABORIAUD (102), reprenant des idées et travaux antérieurs, a rappelé l'influence de la molécule neutre sur le déplacement de l'équilibre de dissociation des électrolytes faibles entre deux solvants.

Pour mettre en évidence le rôle de la molécule non dissociée, il convient de considérer les équilibres de dissociation et leur transfert.

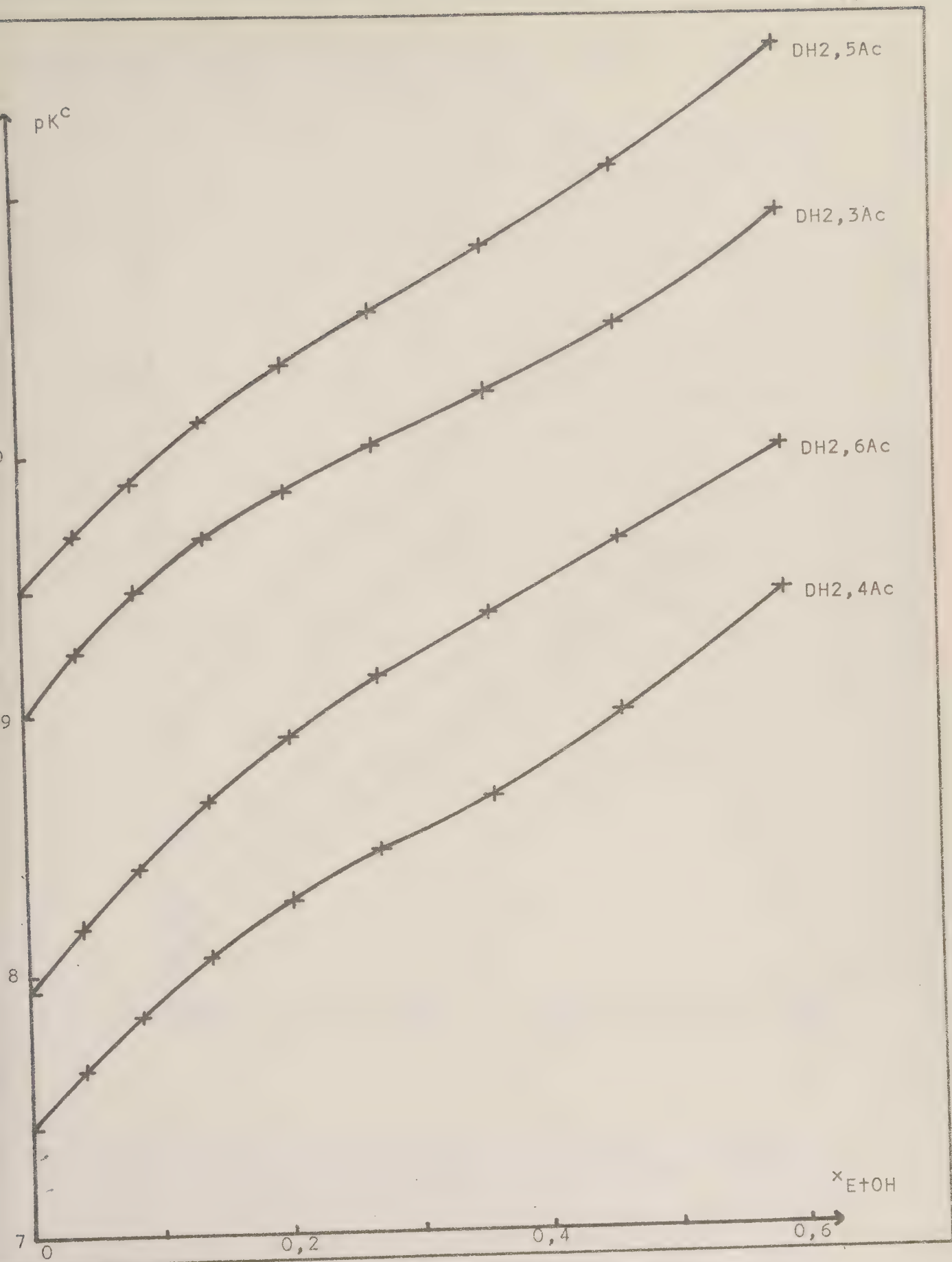


FIGURE 15 : $pK_1^C = f(x_{EtOH})$ dans les mélanges eau-éthanol.

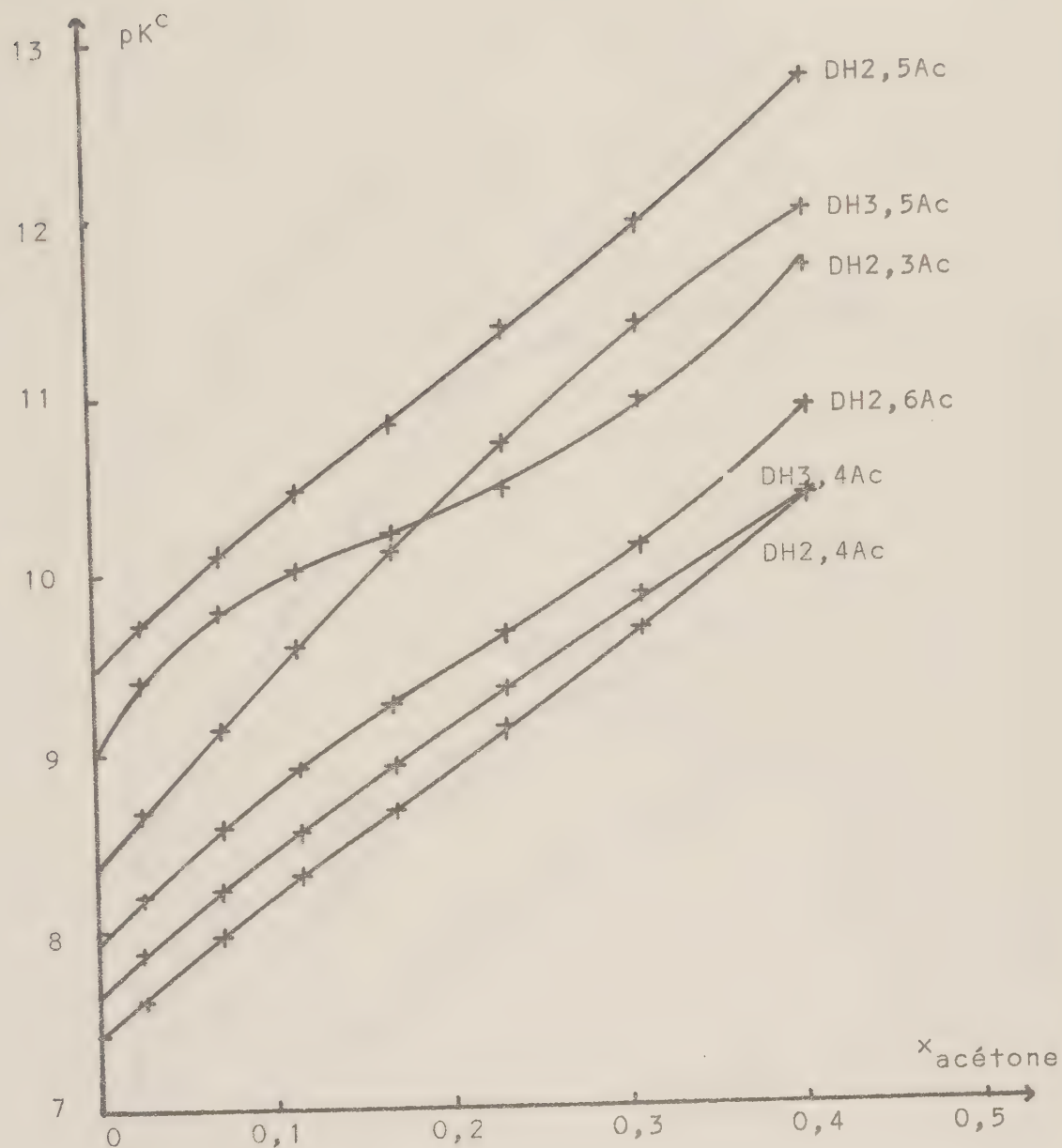


FIGURE 16 : $pK_1^C = f(x_{\text{acétone}})$ dans les mélanges eau-acétone.

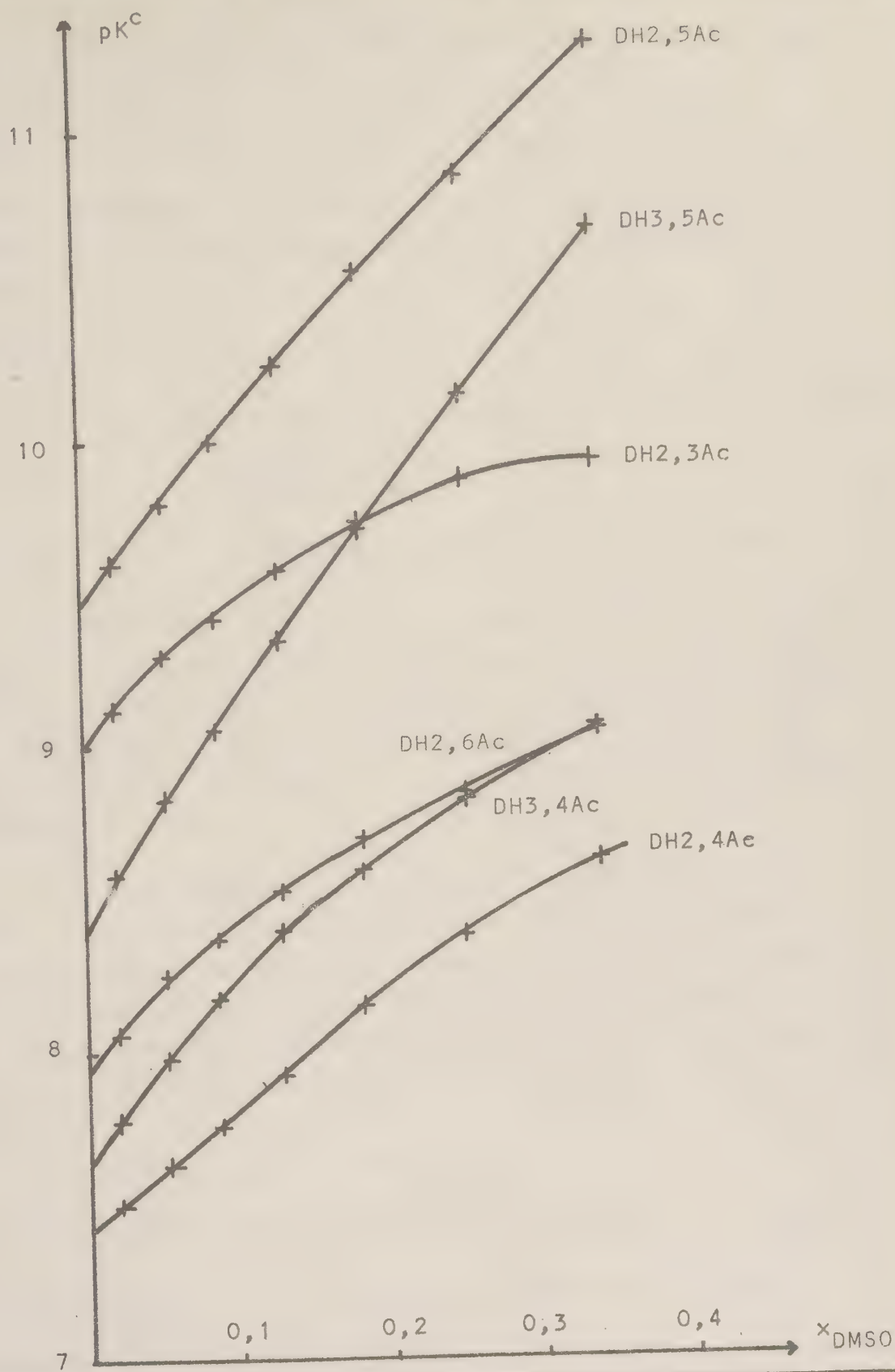


FIGURE 17 : $pK_1^C = f(x_{DMSO})$ dans les mélanges eau-DMSO.

En adoptant le symbolisme déjà utilisé par MOREL (69) nous pouvons écrire :

$$\Delta^{\circ}G^{\circ}(\text{AH}) = s_{\mu}^{\circ}(\text{A}^{-}) + s_{\mu}^{\circ}(\text{H}^{+}) - s_{\mu}^{\circ}(\text{AH}) = 2,303RT \log p^{\circ}K(\text{AH})$$

Lors d'un changement de solvant, si l'on prend l'eau comme référence, la variation d'enthalpie libre standard de dissociation s'écrit :

$$\Delta G_{+}^{\circ}(\text{AH}) = s_{\delta\mu}^{\circ}(\text{A}^{-}) + s_{\delta\mu}^{\circ}(\text{H}^{+}) - s_{\delta\mu}^{\circ}(\text{AH})$$

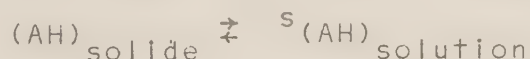
La signification du symbole s_{δ} s'exprime par $s_{\delta\mu}^{\circ} = s_{\mu}^{\circ} - w_{\mu}^{\circ}$

Si l'on pose
$$\frac{s_{\delta\mu}^{\circ}}{2,303RT} = g_{+}$$

On peut écrire
$$s_{\delta} \log pK(\text{AH}) = g_{+}(\text{A}^{-}) + g_{+}(\text{H}^{+}) - g_{+}(\text{AH})$$

Ainsi les variations de $pK(\text{AH})$ d'un acide faible sont représentées par la combinaison des trois termes de transfert correspondant à chaque espèce en solution. L'importance relative de chacun d'eux dépend de l'acide et du solvant et leur valeur absolue constitue une mesure de la variation de la solvatation par rapport à l'eau.

Pour accéder aux enthalpies libres normales de transfert des ions (ou facteur d'enthalpie libre de changement de milieu) provenant de la dissociation il est nécessaire de connaître le facteur $g_{+}(\text{AH})$. Ce facteur peut être obtenu par mesure de la solubilité de la molécule neutre dans le milieu considéré. En effet, l'équilibre de solubilité de AH dans un solvant S peut s'écrire



En solution saturée, quel que soit le solvant, on a l'égalité

$$\mu(\text{AH})_{\text{solide}} = \mu(\text{AH})_{\text{solution}} \quad \text{c'est-à-dire} \quad s_{\delta\mu}(\text{AH}) = 0$$

Or $s_{\mu}(\text{AH}) = s_{\mu}^{\circ}(\text{AH}) + RT \ln {}^{\text{S}}S(\text{AH})$ si ${}^{\text{S}}S$ n'est pas trop fort

s_S représente la solubilité (en mole.l⁻¹) de AH dans le solvant S.

Si l'on compare la solubilité dans l'eau à celle dans le solvant S, on peut écrire :

$$s_{\delta\mu}(AH) = s_{\delta\mu}^{\theta}(AH) + RT \ln \frac{s_S(AH)}{w_S(AH)} = 0$$

Ce qui s'exprime par

$$g_+(AH) = \frac{s_{\delta\mu}^{\theta}(AH)}{2,3 RT} = \log \frac{w_S(AH)}{s_S(AH)}$$

Les valeurs expérimentales de solubilité des différentes dihydroxyacétophénones dans les divers mélanges sont rassemblées dans les tableaux XXV, XXVI, XXVII.

T A B L E A U XXV

Solubilités (en mole/l) des DHAc dans eau-éthanol.

% poids	DH2,3Ac	DH2,4Ac	DH2,5Ac	DH2,6Ac
0	0,0145	0,0169	0,00200	0,00683
10	0,0240	0,0315	0,00300	0,0146
20	0,0405	0,0815	0,00477	0,0366
30	0,0980	0,296	0,0147	0,142
40	0,202	0,678	0,0290	0,347
50	0,340	1,176	0,0555	0,641
60	0,580	1,673	0,102	1,124

T A B L E A U XXVI

Solubilités (en mole/l) des DHAc dans eau-acétone.

% poids	DH2,3Ac	DH2,4Ac	DH2,5Ac	DH2,6Ac	DH3,5Ac
10	0,0447	0,0573	0,00430	0,0250	0,295
20	0,159	0,184	0,0130	0,0763	0,694
30	0,210	0,508	0,0200	0,253	1,41
40	0,290	1,00	0,0325	0,714	2,07
50	-	-	0,0640	1,70	-

T A B L E A U XXVII

Solubilités (en mole/l) des DHAc dans eau-DMSO.

% poids	DH2,3Ac	DH2,4Ac	DH2,5Ac	DH2,6Ac	DH3,5Ac
0	0,0145	0,0169	0,00200	0,00683	0,0832
10	0,0196	0,0300	0,0028	0,0145	0,195
20	0,0356	0,0585	0,0049	0,0277	0,496
30	0,0578	0,123	0,0095	0,0493	1,07
40	0,0779	0,321	0,0159	0,1214	2,07
50	0,152	1,63	0,0400	0,754	2,64
60	-	3,00	0,0935	1,828	-

Dans les mélanges eau-éthanol, certains travaux (75 à 78) ont permis de déterminer $g_+(H^+)$. Souvent les résultats publiés sont très divergents et si les valeurs de POPOVITCH nous ont semblé les mieux adaptées on ne peut cependant espérer accéder aux facteurs $g_+(A^-)$ avec précision. Les valeurs de $G_+(A^-)$ ont donc peu de signification absolue et permettent seulement des comparaisons entre les différents anions. Dans les mélanges eau-acétone et eau-DMSO les facteurs $g_+(H^+)$ ne sont pas connus

mais il est encore possible de procéder à des comparaisons entre anions.

En effet, pour comparer les différents anions, si l'on choisit un soluté de référence (XH), on peut écrire :

$${}^S\delta_{pK}(AH) - {}^S\delta_{pK}(XH) = g_+(A^-) - g_+(X^-) + g_+(XH) - g_+(AH)$$

Dans un solvant S les différences

$$\left. \begin{array}{l} {}^S\delta_{pK}(AH) - {}^S\delta_{pK}(XH) \\ g_+(A^-) - g_+(X^-) \\ g_+(XH) - g_+(AH) \end{array} \right| \text{ sont notées } \begin{array}{l} \delta_R {}^S\delta_{pK}(AH) \\ \delta_R g_+(A^-) \\ \delta_R g_+(AH) \end{array}$$

et l'on peut obtenir :

$$\delta_R g_+(A^-) = \delta_R g_+(AH) + \delta_R {}^S\delta_{pK}(AH)$$

Les deux termes du second membre de cette expression étant directement accessibles à l'expérience, il est possible de calculer les termes $\delta_R g_+(A^-)$ dans tous les milieux, ce qui revient à comparer les enthalpies libres de transfert des anions des DHAc à celle de l'anion de référence.

Les tableaux XXVIII, XXIX et XXX regroupent toutes les valeurs expérimentales et calculées relatives aux DHAc et à l'acide benzoïque (69) que nous avons choisi comme élément de comparaison.

Quelques résultats numériques sont illustrés par les courbes 18. à 22.

T A B L E A U XXVIII -- Mélanges eau-éthanol.

	% poids	pK ^C	s_{δ} pK ^C	$g_{+}^C(AH)$	$y_{+}^C(A^{-}) + g_{+}^C(H^{+})$	$g_{+}^C(A^{-})$	$\delta_R g_{+}^C(A^{-})$
DH2, 4Ac	10	7,65	0,23	- 0,27	- 0,04	+ 0,02	- 0,09
	20	7,86	0,44	- 0,68	- 0,24	+ 0,02	- 0,30
	30	8,08	0,66	- 1,24	- 0,58	- 0,01	- 0,44
	40	8,29	0,87	- 1,60	- 0,73	+ 0,09	- 0,49
	50	8,49	1,07	- 1,84	- 0,77	+ 0,26	-
	60	8,72	1,30	- 1,96	- 0,66	+ 0,48	-
DH2, 5Ac	10	9,71	0,23	- 0,18	+ 0,05	+ 0,11	0
	20	9,93	0,45	- 0,38	+ 0,07	+ 0,33	+ 0,01
	30	10,15	0,67	- 0,87	- 0,20	+ 0,37	+ 0,06
	40	10,37	0,89	- 1,16	- 0,27	+ 0,55	- 0,03
	50	10,58	1,10	- 1,44	- 0,34	+ 0,69	-
	60	10,83	1,35	- 1,71	- 0,36	+ 0,78	-
DH2, 3Ac	10	9,25	0,25	- 0,32	+ 0,03	+ 0,09	- 0,02
	20	9,50	0,50	- 0,45	+ 0,05	+ 0,31	- 0,01
	30	9,70	0,70	- 0,83	- 0,13	+ 0,44	+ 0,01
	40	9,89	0,89	- 1,14	- 0,25	+ 0,57	- 0,01
	50	10,06	1,06	- 1,37	- 0,31	+ 0,72	-
	60	10,27	1,27	- 1,60	- 0,33	+ 0,81	-
DH2, 6Ac	10	8,20	0,26	- 0,33	- 0,07	- 0,01	- 0,12
	20	8,44	0,50	- 0,73	- 0,23	+ 0,03	- 0,29
	30	8,68	0,74	- 1,32	- 0,58	- 0,01	- 0,44
	40	8,93	0,99	- 1,71	- 0,72	+ 0,10	- 0,48
	50	9,18	1,24	- 1,97	- 0,72	+ 0,30	-
	60	9,42	1,48	- 2,22	- 0,74	+ 0,40	-
ϕ COOH (69)	10	4,46	0,25	- 0,20	+ 0,05	+ 0,11	-
	20	4,77	0,56	- 0,50	+ 0,06	+ 0,32	-
	30	5,09	0,88	- 1,02	- 0,14	+ 0,43	-
	40	5,42	1,21	- 1,45	- 0,24	+ 0,58	-

T A B L E A U XXIX

Mélanges eau-acétone

	% Pds	pK ^C	s _δ pK ^C	g ₊ ^C (AH)	g ₊ ^C (A ⁻) + g ₊ ^C (H ⁺)	g ₊ ^C (φCOO ⁻) + g ₊ ^C (H ⁺)	δ _R g ₊ ^C (A ⁻)	g ₊ ^C (φCOOH)	δ _R g ₊ ^C (AH)
DH2,4Ac	10	7,60	0,18	- 0,53	- 0,35	0	- 0,35	- 0,36	- 0,17
	20	7,98	0,56	- 1,04	- 0,48	- 0,12	- 0,36	- 0,82	- 0,22
	30	8,33	0,91	- 1,48	- 0,59	- 0,16	- 0,43	- 1,30	- 0,18
	40	8,72	1,30	- 1,77	- 0,66	- 0,09	- 0,57	- 1,65	- 0,12
	50	9,18	1,76	-	-	+ 0,17	-	- 1,86	-
DH2,6Ac	10	8,20	0,26	- 0,56	- 0,30		- 0,30		- 0,20
	20	8,60	0,66	- 1,05	- 0,39		- 0,27		- 0,23
	30	8,94	1,00	- 1,57	- 0,57		- 0,41		- 0,27
	40	9,29	1,35	- 2,02	- 0,67		- 0,58		- 0,37
	50	9,70	1,76	- 2,40	- 0,64		- 0,81		- 0,54
DH2,5Ac	10	9,74	0,26	- 0,33	- 0,07		- 0,07		+ 0,03
	20	10,13	0,65	- 0,81	- 0,16		- 0,04		+ 0,01
	30	10,48	1,00	- 1,00	0,00		+ 0,16		+ 0,30
	40	10,88	1,40	- 1,21	+ 0,19		+ 0,28		+ 0,44
	50	11,40	1,92	- 1,50	+ 0,42		+ 0,25		+ 0,36
DH2,3Ac	10	9,40	0,40	- 0,49	- 0,09		- 0,09		- 0,13
	20	9,81	0,81	- 1,04	- 0,23		- 0,11		- 0,22
	30	10,05	1,05	- 1,16	- 0,11		+ 0,05		+ 0,14
	40	10,24	1,24	- 1,30	- 0,06		+ 0,03		+ 0,35
	50	10,53	1,53	- 1,45	+ 0,08		- 0,09		+ 0,41
DH3,5Ac	10	8,68	0,30	- 0,55	- 0,25		- 0,25		- 0,19
	20	9,16	0,78	- 0,92	- 0,14		- 0,02		- 0,10
	30	9,62	1,24	- 1,23	+ 0,01		+ 0,17		+ 0,07
	40	10,18	1,80	- 1,40	+ 0,40		+ 0,49		+ 0,25
	50	10,80	2,42	-	-		-		-

T A B L E A U xxx

- Mélanges eau - DMSO.

	% poids	pK ^C	s _δ pK ^C	$g_{+}^C(AH)$	$g_{+}^C(A^{-}) + g_{+}^C(H^{+})$	$g_{+}^C(\phi COO^{-}) + g_{+}^C(H^{+})$	$\delta_{R}g_{+}^C(A^{-})$	$\delta_{R}g_{+}^C(AH)$
DH2,4Ac	10	7,50	0,08	- 0,25	- 0,17	- 0,04	- 0,13	- 0,05
	20	7,65	0,23	- 0,54	- 0,31	- 0,10	- 0,21	- 0,12
	30	7,78	0,36	- 0,86	- 0,50	- 0,15	- 0,35	- 0,19
	40	7,96	0,34	- 1,28	- 0,74	- 0,26	- 0,48	- 0,28
	50	8,16	0,74	- 1,99	- 1,25	- 0,42	- 0,83	- 0,49
	60	8,40	0,98	- 2,25	- 1,27	- 0,45	- 0,82	- 0,29
DH2,5Ac	10	9,60	0,12	- 0,15	- 0,03		+ 0,01	+ 0,05
	20	9,82	0,34	- 0,39	- 0,05		+ 0,05	+ 0,03
	30	10,03	0,55	- 0,68	- 0,13		+ 0,02	- 0,01
	40	10,22	0,74	- 0,90	- 0,16		+ 0,10	+ 0,10
	50	10,58	1,10	- 1,30	- 0,20		+ 0,22	+ 0,20
	60	10,93	1,45	- 1,67	- 0,22		+ 0,23	+ 0,29
DH2,6Ac	10	8,06	0,12	- 0,33	- 0,21		- 0,17	- 0,13
	20	8,25	0,30	- 0,61	- 0,29		- 0,19	- 0,19
	30	8,40	0,46	- 0,86	- 0,40		- 0,25	- 0,19
	40	8,54	0,60	- 1,25	- 0,65		- 0,39	- 0,25
	50	8,71	0,77	- 1,92	- 1,14		- 0,72	- 0,42
	60	9,89	0,95	- 2,43	- 1,48		- 1,03	- 0,45
DH3,5Ac	10	8,58	0,20	- 0,37	- 0,17		- 0,13	- 0,17
	20	8,84	0,46	- 0,77	- 0,31		- 0,21	- 0,35
	30	9,10	0,72	- 1,11	- 0,39		- 0,24	- 0,44
	40	9,39	1,01	- 1,40	- 0,39		- 0,13	- 0,40
	50	9,76	1,38	- 1,60	- 0,12		+ 0,33	- 0,10
	60	10,20	1,82	-	-		-	-
DH3,3Ac	10	9,12	0,12	- 0,13	- 0,01		+ 0,03	+ 0,17
	20	9,30	0,30	- 0,39	- 0,09		+ 0,01	+ 0,17
	30	9,44	0,44	- 0,60	- 0,16		- 0,01	+ 0,45
	40	9,60	0,60	- 0,73	- 0,13		+ 0,14	+ 0,83
	50	9,76	0,76	- 1,02	- 0,26		+ 0,19	+ 1,46
	60	9,84	0,89	-	-		-	-

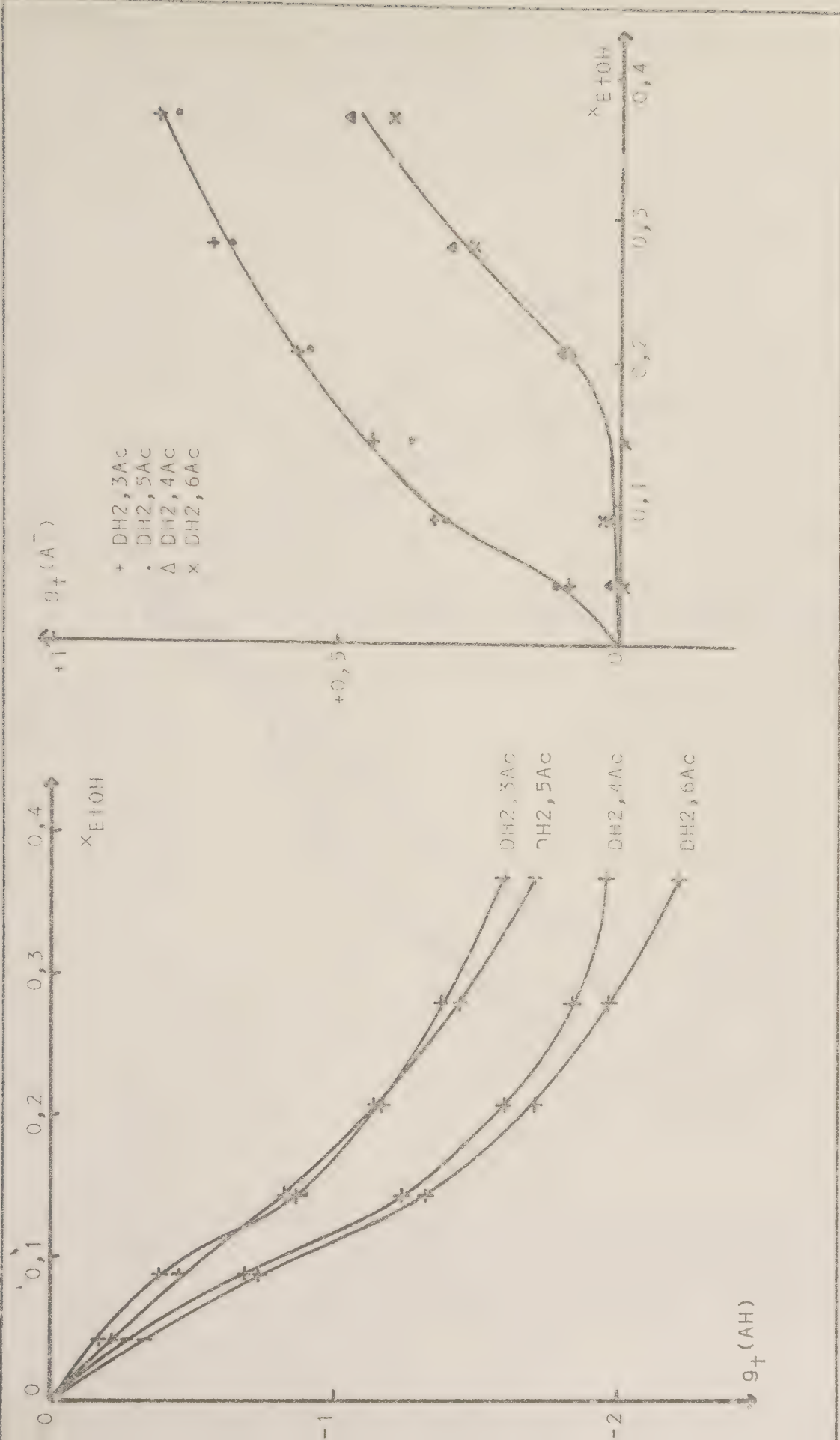


FIGURE 18 : Enthalpies libres de transfert dans les mélanges eau-éthanol.

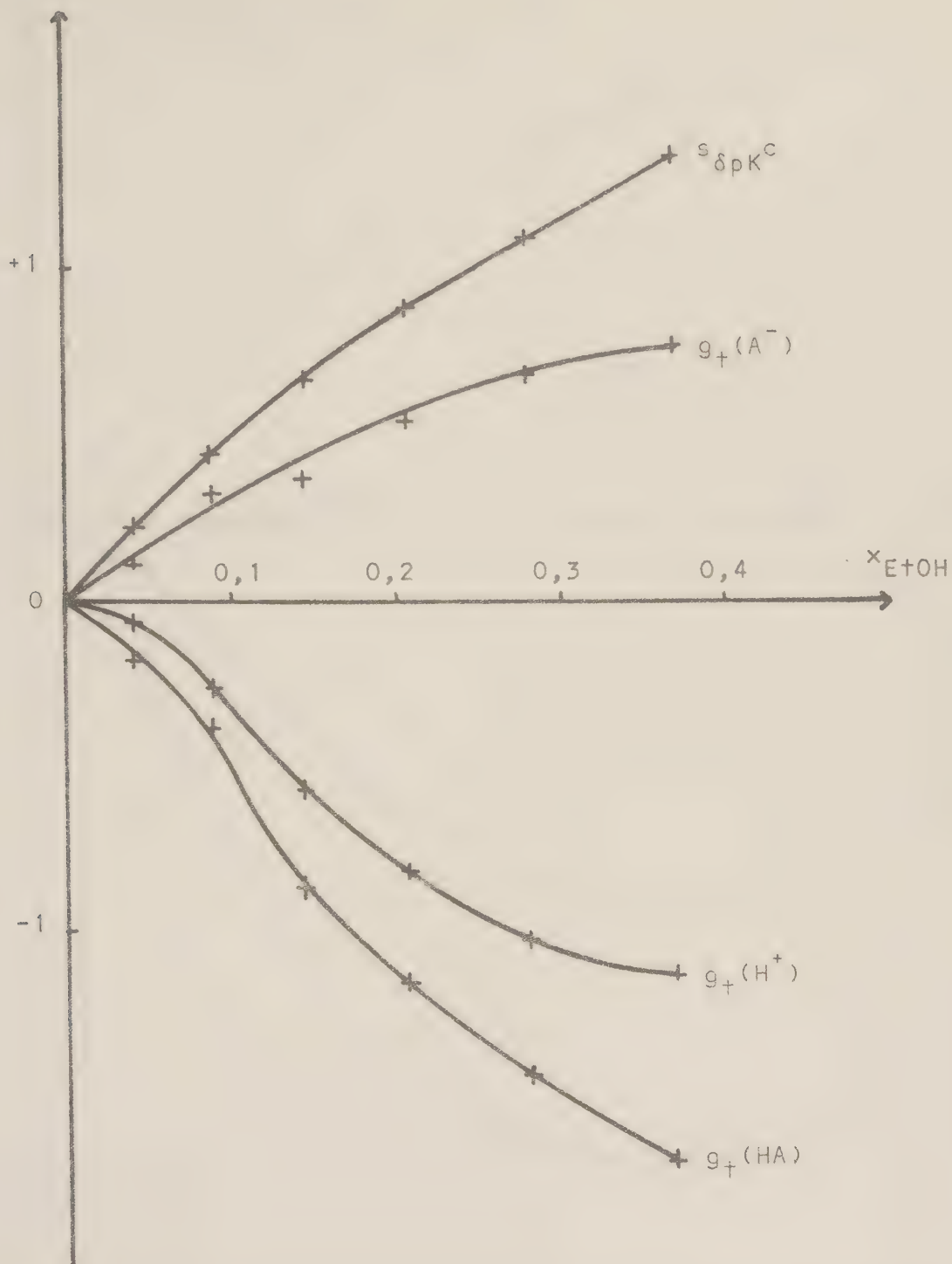


FIGURE 19 : DH2,5Ac dans les mélanges eau-éthanol.
Contributions de la molécule et des ions aux
variations de la constante de dissociation.

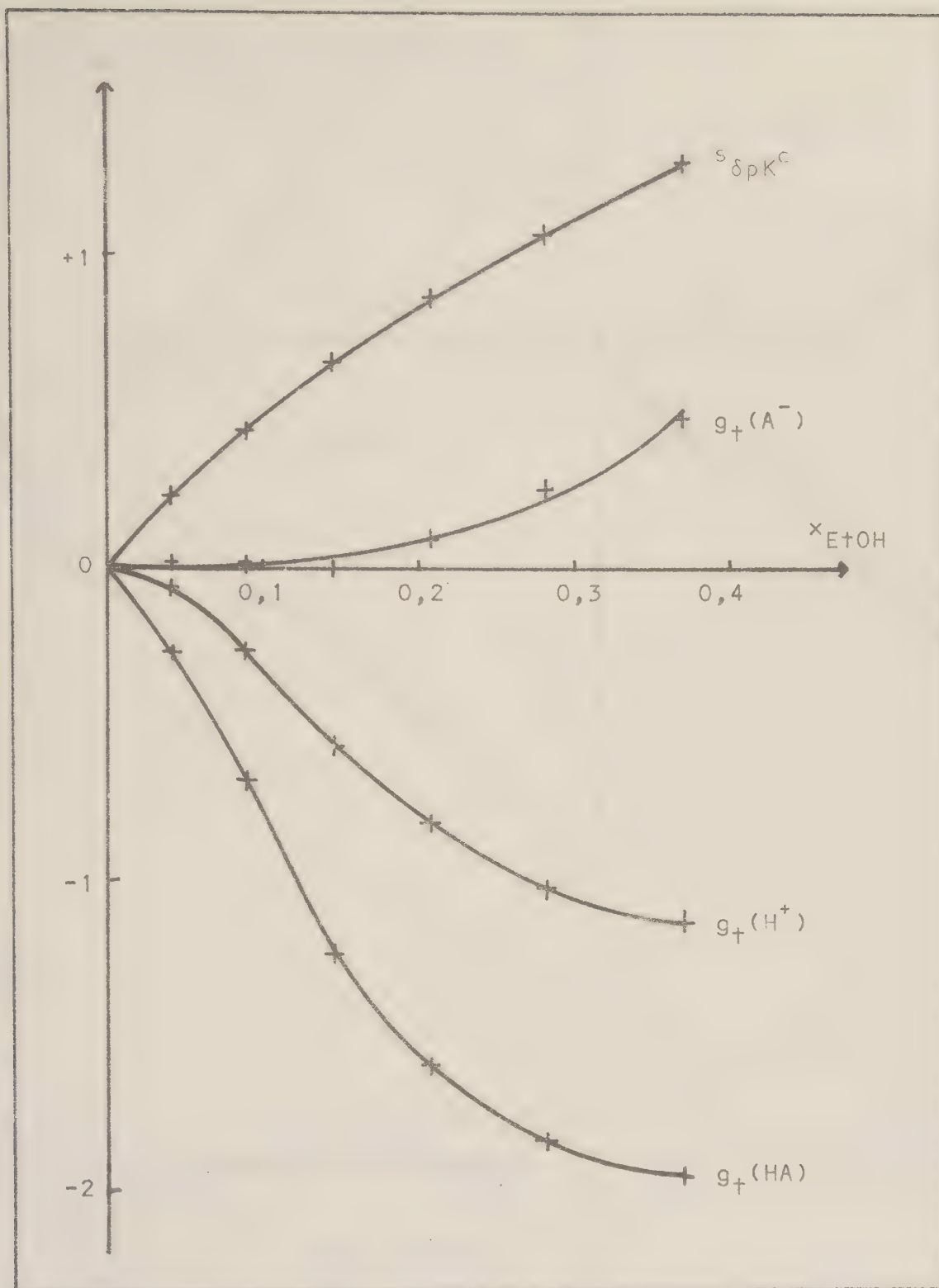


FIGURE 20 : DH₂,4Ac dans les mélanges eau-éthanol.
Contributions de la molécule et des ions
aux variations de la constante de dissociation.

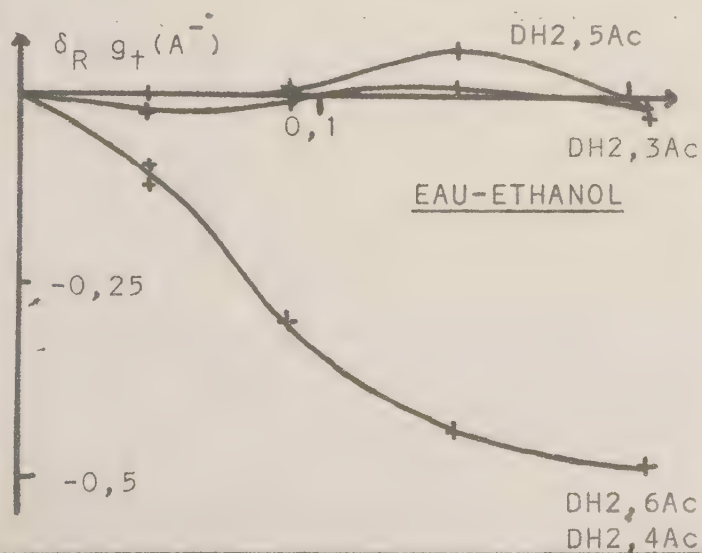
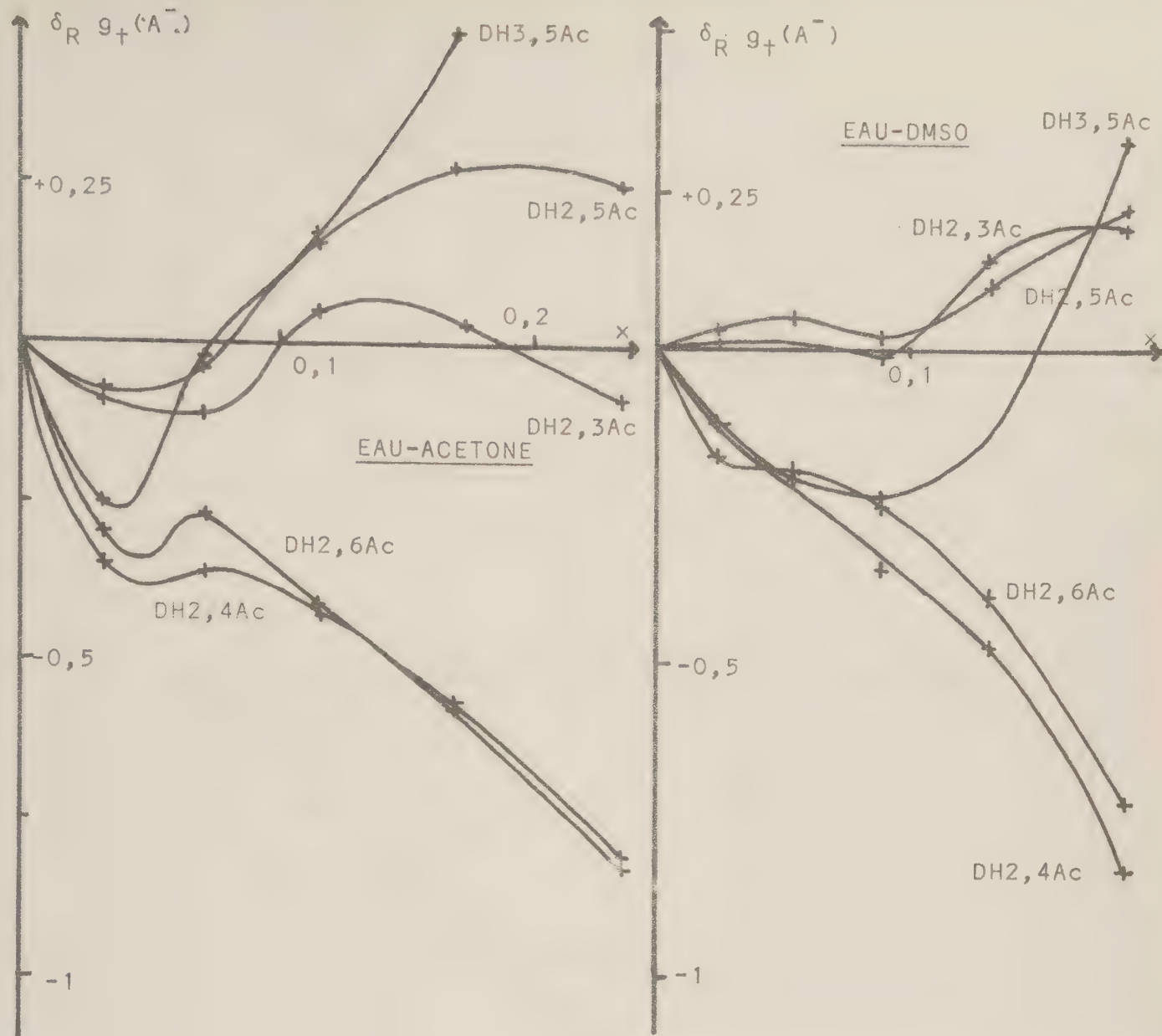


FIGURE 21 : Variations des enthalpies libres de transfert des ions relativement à l'anion benzoate.

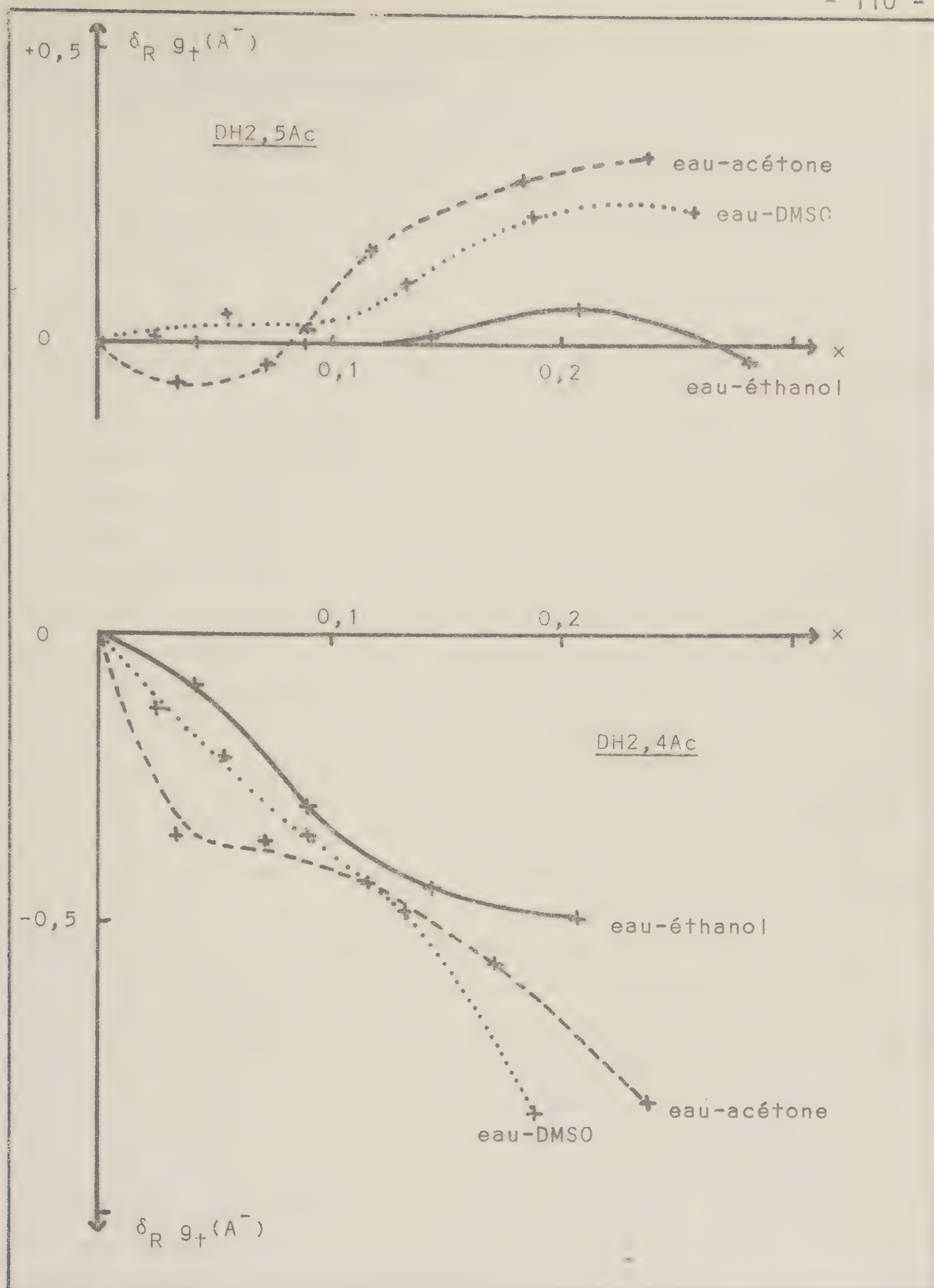


FIGURE 22 : Variations des enthalpies libres de transfert des anions des DH2,4Ac et DH2,5Ac relativement au benzoate dans les différents mélanges.



2-3-4 : Discussion

L'examen des résultats permet de constater l'influence importante de la molécule neutre sur la variation de la constante d'équilibre de dissociation en fonction du solvant.

Nous allons analyser d'une part la variation de solvation de la molécule neutre, d'autre part la variation de la solvation de l'anion en fonction de la composition du solvant.

On remarque que dans tous les cas examinés, quels que soient le soluté et le mélange mixte, les grandeurs de transfert $g_+(AH)$ ont des valeurs négatives. Cela traduit le fait que la molécule neutre est mieux solvatée par les mélanges hydro-organiques que par l'eau. En effet, malgré la présence de groupements hydrophiles, la molécule possède un squelette hydrocarboné hydrophobe important et prend place difficilement au sein de l'eau fortement structurée. L'addition d'un solvant organique peu structuré et capable d'échanger des liaisons hydrogène avec le soluté se traduit par l'augmentation de la solubilité de celui-ci, ce qui explique les valeurs négatives de $g_+(AH)$. D'autre part, on constate sur la figure 18 que les courbes $g_+(AH) = f(X)$ relatives aux mélanges eau-éthanol présentent un point d'inflexion bien marqué pour des fractions molaires en éthanol X comprises entre 0,1 et 0,15. On a fait souvent des remarques analogues dans les mélanges eau-éthanol et en particulier pour $\delta\mu^\theta$ de solvation des gaz rares (104) pour lesquels le point d'inflexion observé à 25°C est remplacé par un maximum lorsque la température s'abaisse. Ce point d'inflexion n'existe plus pour les mélanges eau-acétone et eau-DMSO. Il semble que cette remarque puisse confirmer le rôle de "promoteur de structure" important de l'éthanol comparé à l'acétone et au DMSO. En effet, l'eau - qui solvate peu par la molécule de soluté - échange cependant quelques liaisons hydrogène avec elle ; l'addition d'alcool tend à diminuer le nombre de ces liaisons et,

par conséquent, à diminuer la croissance de solubilité due à la présence d'éthanol ; ce phénomène se traduit donc par un point d'inflexion sur les courbes $g_+(AH) = f(X)$. L'acétone ou le DMSO ayant une action différente de celle de l'éthanol sur la structure de l'eau, les courbes concernant leurs mélanges avec celle-ci varient de façon monotone.

La détermination expérimentale des valeurs de δpK et de $g_+(AH)$ permet de calculer la somme $g_+(A^-) + g_+(H^+)$ et de constater qu'elle est négative quels que soient le soluté et le solvant. L'expérience ne nous permet pas d'accéder aux grandeurs de transfert des ions individuels et, en général, on ne pourra établir que des comparaisons entre anions. Cependant, dans les mélanges eau-éthanol, les considérations extrathermodynamiques de DE LIGNY et de POPOVITCH permettent d'estimer les grandeurs $g_+(H^+)$. Ces travaux conduisent à des $g_+(H^+)$ négatifs dont les valeurs absolues sont toujours supérieures aux quantités $|g_+(H^+) + g_+(A^-)|$ que nous avons calculées. Ainsi, pour toutes les DHAc, $g_+(A^-)$ est positif dans les mélanges eau-éthanol, ce qui laisse penser que les anions A^- des DHAc sont moins fortement solvatés dans les mélanges hydro-éthanoliques que dans l'eau. Un résultat analogue est trouvé pour l'anion benzoaté. Ceci peut être expliqué qualitativement si l'on considère le modèle d'hydratation d'un ion proposé par FRANK et WEN (102'). Ce modèle, élaboré pour des ions de faibles et moyennes dimensions ($r < 3\text{\AA}$), propose de considérer plusieurs couches de solvation de structures différentes autour de l'anion en solution. La couche la plus proche de l'ion correspond à une région d'immobilisation des molécules de solvant, tandis que la deuxième couche est une région où le solvant est moins structuré qu'à l'état pur ; au-delà, le solvant reprend la structure normale de l'état pur. Selon FEAKINS (103), les deux couches participent différemment à la solvation selon que l'on a affaire à un anion ou à un cation lors du transfert de l'eau au méthanol.

La première couche de solvatation permet de différencier anions et cations. Pour un cation les atomes d'oxygène du solvant, porteurs de charges négatives, sont orientés vers l'intérieur alors que, pour un anion, ce sont les hydrogènes des groupements hydroxyles qui sont dirigés vers l'intérieur. Ainsi l'eau, plus acide que l'éthanol, le DMSO ou l'acétone, solvatera mieux les anions et moins bien les cations. Ainsi la première couche de solvatation d'un anion aura une contribution positive à l'enthalpie libre de transfert d'un anion lors du passage de l'eau à l'éthanol, l'acétone ou le DMSO.

La deuxième couche de solvatation d'un ion sphérique contribue positivement à l'enthalpie libre de transfert entre l'eau et le méthanol ou l'éthanol. En effet, à une certaine distance de l'ion, le solvant n'a plus de structure définie et se comporte comme un ensemble de dipôles plus structuré. Le moment dipolaire de l'alcool étant plus faible que celui de l'eau et la densité des dipôles étant plus petite dans l'alcool que dans l'eau, l'influence de la deuxième couche de solvatation sur l'ion sera plus importante dans l'eau que dans l'alcool. Ainsi, cette deuxième couche a également une contribution positive à $g_+(A^-)$.

Ces explications sont valables non seulement pour les solvants purs mais aussi pour les mélanges hydro-alcooliques, comme le suggère FEAKINS (103), et nous pensons que les variations de $g_+(A^-)$ relatives aux anions des DHAc peuvent être interprétées sur des bases qualitatives semblables bien que ces ions ne soient pas sphériques.

L'examen de la figure 18 permet de différencier les DHAc dans les mélanges eau-éthanol. On constate qu'elles peuvent être classées en deux groupes :

- DH2,3Ac et DH2,5Ac d'une part,
- DH2,4Ac et DH2,6Ac d'autre part.

On a : $|g_+(AH)_{2-3, 2-5}| < |g_+(AH)_{2-4, 2-6}|$

et $g_+(A^-)_{2-3, 2-5} > g_+(A^-)_{2-4, 2-6}$

Il est remarquable de constater que des molécules isomères puissent être aussi bien différenciées par leur solvation. L'effet est encore plus marqué sur les ions car la différence de $g_+(A^-)$ entre les deux types que nous avons séparés est relativement grande. Les dimensions des ions isomères étant certainement très voisines, seule une différence de polarité peut expliquer cette anomalie. Les valeurs de pK qui ont été obtenues permettent de penser que la mésomérie semble plus importante quand il y a deux groupements hydroxyles en positions ortho ou en positions ortho et para du groupement carbonyle (DH2,6Ac, DH2,4Ac) que quand ils se trouvent en positions ortho et meta (DH2,3Ac, DH2,5Ac). Il est logique d'envisager une plus grande délocalisation de la charge négative dans les anions des DH2,4Ac et DH2,6Ac que dans ceux des DH2,3Ac et DH2,5Ac. A la limite, on peut penser que ces ions à charge délocalisée, dont les dimensions peuvent être comparées à celles déterminées en solution par KHIMENKO (104') pour l'anion benzoate ($\sim 2,3\overset{\circ}{\text{Å}}$) et salicylate ($\sim 2,6\overset{\circ}{\text{Å}}$), sont semblables à des anions minéraux de symétries sphériques tels que les halogènes. Pour les DH2,3Ac et DH2,5Ac cette similitude est peu vraisemblable car dans leurs anions la charge est davantage localisée sur le groupement hydroxyle.

DE LIGNY (60, 62) a montré, dans les mélanges eau-éthanol, que $g_+(A^-)$ variait avec la dimension de l'ion et, dans la série des halogènes, on a :

$$g_+(I^-) < g_+(Br^-) < g_+(Cl^-)$$

les rayons ioniques ayant respectivement les valeurs :

$$r_{Cl^-} = 1,81\overset{\circ}{\text{Å}} \quad r_{Br^-} = 1,95\overset{\circ}{\text{Å}} \quad r_{I^-} = 2,17\overset{\circ}{\text{Å}}$$

Si nous établissons un parallèle entre les variations de $g_+(A^-)$ pour les halogènes et pour les DHAc, nous constatons que les anions des DH2,3Ac et DH2,5Ac se comportent comme des ions de dimensions inférieures à celles des anions des DH2,4Ac et DH2,6Ac, ce qui est parfaitement vraisemblable compte tenu des hypothèses de délocalisation électroniques, plus ou moins importantes, que nous avons établies. En extrapolant la comparaison avec les anions minéraux pour lesquels le caractère briseur de structure est proportionnel à la dimension, on peut supposer que les anions des DH2,4Ac et DH2,6Ac sont des meilleurs briseurs de structure que ceux des DH2,3Ac et DH2,5Ac.

Sur les figures 19 et 20 nous avons représenté les variations de pK dans les mélanges eau-éthanol pour deux molécules dissemblables, ainsi que les différents termes $g_+(AH)$, $g_+(A^-)$, $g_+(H^+)$, afin de pouvoir comparer la participation de chacun d'eux à ces variations. Si l'on compare les variations de $g_+(A^-)$ des différentes DHAc à celles de l'anion benzoate dans les mélanges eau-éthanol, on remarque que la solvatation des anions des DH2,3Ac et DH2,5Ac est sensiblement identique à celle de l'anion benzoate ; ceci confirme les hypothèses qui nous ont permis de différencier les DHAc. En effet, l'anion benzoate possède une charge négative localisée sur le groupement CO_2^- et son comportement en solution est à peu près identique à celui des DH2,3Ac et DH2,5Ac qui ont, elles-mêmes, une charge localisée sur l'oxygène phénolique.

Dans les mélanges eau-acétone et eau-DMSO on ne peut calculer les grandeurs de transfert relatives aux ions individuels car on ne connaît pas le terme $g_+(H^+)$. On peut cependant comparer les variations de $g_+(A^-)$ des anions à celles d'un anion de référence ; nous avons encore choisi l'anion benzoate comme élément de comparaison.

La figure 21 représente les comportements relatifs dans les trois séries de solvants mixtes. Sur la figure 22 nous avons porté les valeurs $\delta_R g_+(A^-)$, pour deux types d'anions dans tous les solvants étudiés, ce qui permet la comparaison de leurs comportements relatifs en fonction du milieu. On note la faible différence qui apparaît entre les anions de la DH2,5Ac et de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-acétone et eau-DMSO. Par rapport à l'eau, la solvatation de l'anion de la DH2,5Ac est plus diminuée que celle de ϕCOO^- dans les mélanges sans alcool alors que, dans ces mêmes mélanges, la solvatation de l'anion de la DH2,4Ac est moins diminuée que celle de ϕCOO^- . De façon générale, dans ces deux séries de mélanges, certaines perturbations apparaissent par rapport au solvant eau-éthanol mais les courbes relatives aux DH2,4Ac et DH2,6Ac sont toujours nettement séparées des autres.

Dans tous les cas, les anomalies (extremums, inflexion) apparaissent pour des fractions molaires en solvant organique voisines de 0,1 et, si l'on relie ces observations aux hypothèses générales adoptées pour les milieux hydro-organiques, on peut penser que ces constantes physiques traduisent, elles aussi, les phénomènes de modification progressive de la structure de l'eau dans les mélanges riches en eau provoqués par l'introduction du solvant organique.

Les corrélations que nous avons tenté d'établir entre nos résultats et la constante diélectrique du solvant n'ont pas fourni de renseignements très intéressants.

Si l'on trace les courbes $^S\delta pK = f(\frac{100}{D})$, on constate qu'elles sont très éloignées des droites que l'équation de BORN prévoyait. Nous avons donc tracé les courbes $g_+(A^-) + g_+(H^+)$ fonction de $\frac{100}{D}$ (figure 23) avec l'espoir qu'en appliquant l'équation de BORN aux seuls ions les corrélations linéaires seraient meilleures.

On peut constater que le modèle de BORN n'est pas satisfaisant pour les ions des DHAc et que l'équation

$$G_+(H^+) + G_+(A^-) = \frac{Ne^2}{2} \left\{ \frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right\} \left\{ \frac{1}{D_s} - \frac{1}{D_N} \right\}$$

ne représente pas la réalité. Cependant, il faut remarquer sur la figure 23 que les courbes relatives aux DH2,4Ac et DH2,6Ac, bien que non linéaires, varient de façon régulière alors que celles représentant les DH2,5Ac et DH2,3Ac présentent des extremums bien marqués. Cette remarque peut constituer une nouvelle confirmation de notre hypothèse selon laquelle les anions des DH2,4Ac et DH2,6Ac sont plus proches des modèles symétriques pour lesquels l'équation de BORN est théoriquement utilisable que les anions des DH2,3Ac et DH2,5Ac.

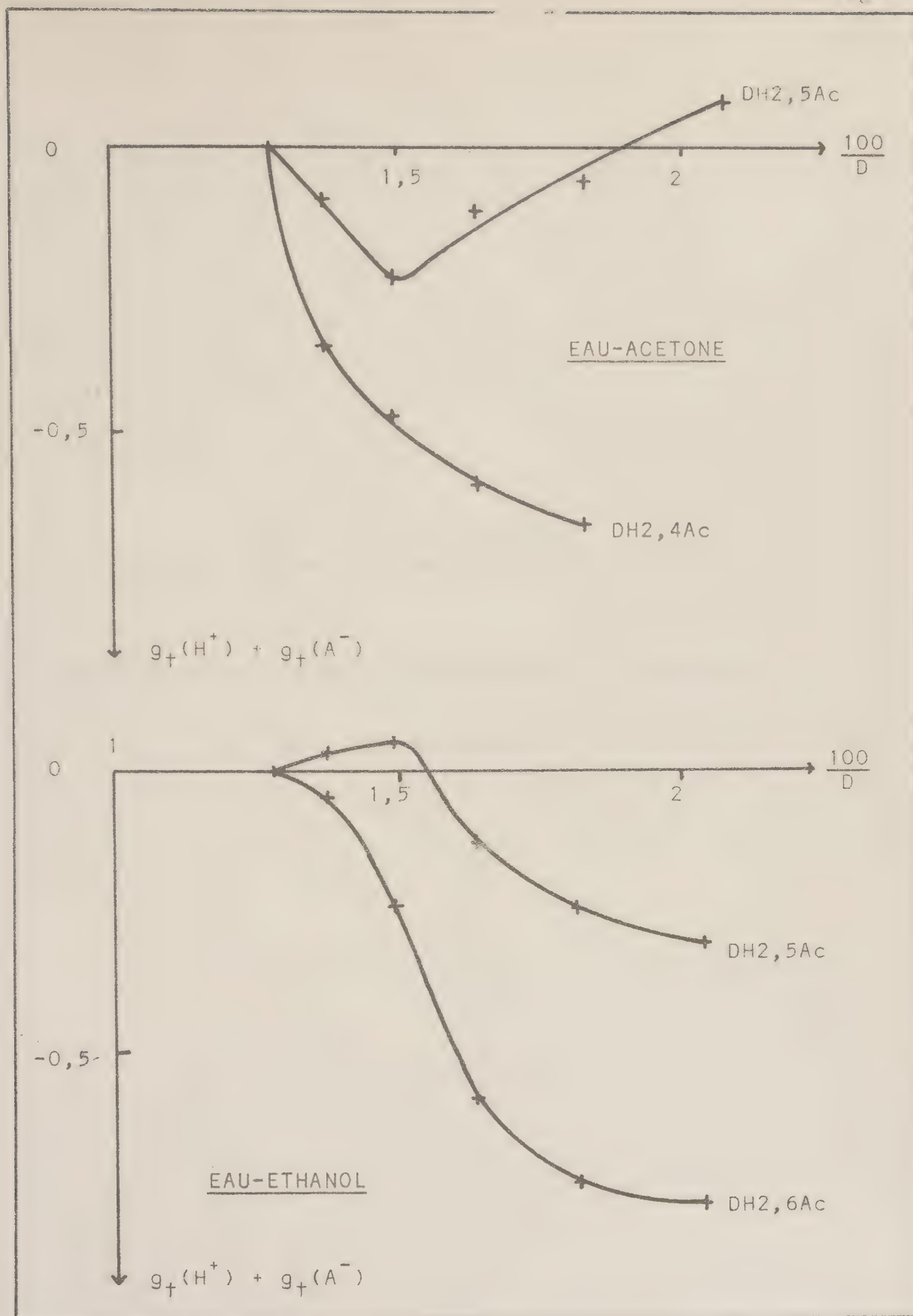


FIGURE 23 : Variations des enthalpies libres de transfert des couples d'ions en fonction de la constante diélectrique.

C H A P I T R E I I I
=====

ETUDE DES DHAc PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION

DANS L'ULTRAVIOLET

3 - 1

THEORIES ET DONNEES RELATIVES A L'ACETOPHENONE
ET SES DERIVES

L'étude du benzène et de ses dérivés substitués constitue, pour de nombreux théoriciens et spectroscopistes, un sujet d'intérêt constant. Depuis quelques années, on s'intéresse aussi à l'influence des solvants sur les structures électroniques de ces composés dans leurs états fondamental et excités. Il nous a paru donc intéressant, en complément à l'étude potentiométrique que nous avons entreprise, d'examiner le comportement des DHAc dans différents solvants et mélanges de solvants lors d'une excitation lumineuse. Nous étudierons successivement les spectres en milieu inerte et les interactions solvant-soluté.

3-1-1 : Spectrophotométrie UV de l'acétophénone

- a) - Généralités :

L'interprétation qualitative du spectre ultraviolet de l'acétophénone en phase gazeuse et dans divers solvants aprotiques est maintenant à peu près acquise. En outre, certaines techniques de mécanique quantique permettent de justifier les fréquences des diverses transitions électroniques.

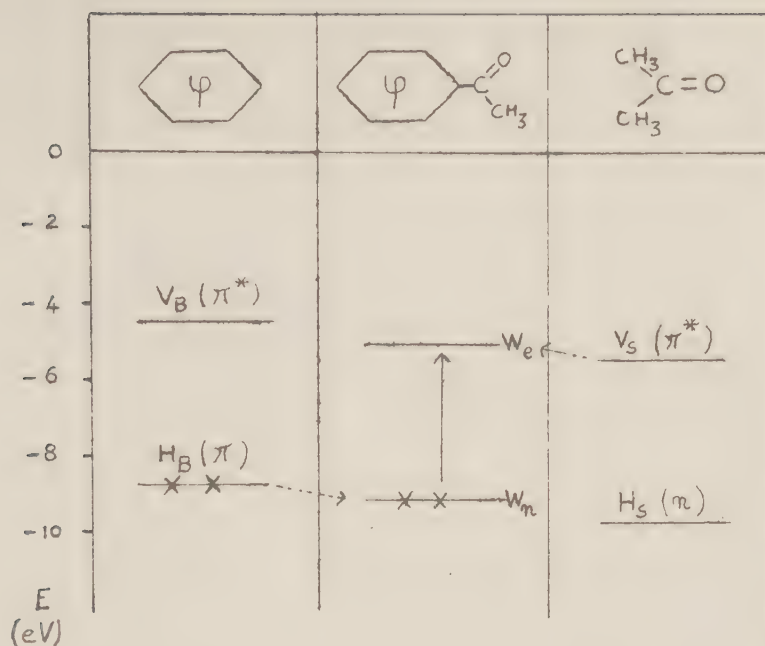
Dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre 2200Å et 3200Å l'acétophénone présente trois bandes d'absorption (105, 106) :

- une bande d'intensité très faible ($\epsilon \approx 10$ à $100 \text{ mole}^{-1} \text{ l.cm}^{-1}$) proche de 3000Å,
- une bande d'intensité faible ($\epsilon \approx 100$ à $1000 \text{ mole}^{-1} \text{ l.cm}^{-1}$) dont le maximum se situe vers 2800Å,
- une bande d'intensité moyenne ($\epsilon \approx 1000$ à $10000 \text{ mole}^{-1} \text{ l.cm}^{-1}$) située dans la région 2300Å.

On observe facilement ces bandes dans l'hexane à condition d'opérer en solution suffisamment concentrée.

La bande à plus grande longueur d'onde correspond à une transition $n \rightarrow \pi^*$ d'un électron du doublet de l'oxygène vers une orbitale antiliante du groupement CO. L'une ou l'autre des deux bandes d'absorption à courtes longueurs d'onde pourrait être attribuée à la partie aromatique (107) la substitution par le groupement -COCH_3 ne provoquant alors qu'un glissement en longueurs d'onde et, éventuellement, une modification de l'intensité de la bande correspondante du benzène. En fait, les traitements théoriques dûs à NAGAKURA permettent de montrer que la bande la plus intense doit être interprétée comme résultant d'un transfert de charge intramoléculaire.

Dans un premier traitement théorique, NAGAKURA (108) a considéré qu'il existait une interaction entre certaines orbitales occupées par des électrons π et d'autres orbitales vides ; la molécule d'acétophénone étant supposée formée par l'addition d'un cycle benzénique et d'un groupement COCH_3 , le traitement des interactions est schématisé par le diagramme énergétique suivant où sont représentés les niveaux des deux parties de la molécule supposées isolées et les niveaux obtenus après hybridation. On indique également le peuplement de ces niveaux après hybridation.



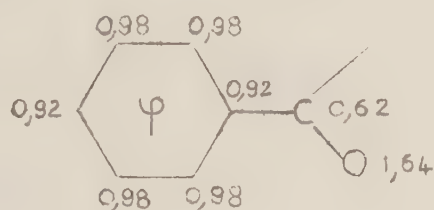
Pour chaque constituant de la molécule on considère les niveaux occupés les plus élevés (d'énergie maximum) et les niveaux vides les plus bas (d'énergie minimum), c'est-à-dire les niveaux les moins stables de l'état fondamental et les plus stables de l'état excité.

Soient : H_S : niveau occupé le plus élevé du groupe substituant,
 H_B : - - - - - du benzène,
 V_B : niveau vide le plus bas du benzène,
 V_S : - - - - - du substituant.

L'interaction entre niveaux énergétiques, c'est-à-dire l'hybridation d'orbitales, est plus efficace si leurs énergies sont plus voisines, si leurs symétries sont appropriées et si l'intégrale d'échange est maximum (recouvrement important des nuages électroniques).

Dans le cas de l'acétophénone, une hybridation se ferait entre les niveaux H_B et V_S et conduirait à des niveaux énergétiques W_n et W_e pour les états fondamental et excité. Dans l'état fondamental le niveau W_n est occupé par deux électrons ; la densité d'électrons π sur les différents sites de la molécule

peut alors être calculée. Le schéma suivant montre qu'il existe dans l'état fondamental un faible transfert de charge du cycle benzénique vers le groupement carbonyle.



Ce transfert est, bien sûr, beaucoup plus important dans l'état excité car l'électron est promu sur l'orbitale hybride vide et peut ainsi être plus localisé sur le groupement CO. L'état excité correspond à un déplacement des charges très important, donc à une structure très polaire, alors que dans l'état fondamental la structure de la molécule est moins polaire.

Plus récemment, NAGAKURA (109) a appliqué un traitement plus rigoureux calculs des transitions dans la molécule d'acétophénone. Les interactions entre composants de la molécule (cycle benzénique et groupement carbonyle) sont étudiées par la technique des interactions de configurations électroniques. On considère les transitions caractéristiques du benzène et du groupement carbonyle ainsi que les transitions de TC entre orbitales liantes du benzène et orbitale antiliante de CO. A chacune de ces transitions correspond une configuration électronique particulière décrite par une fonction d'onde.

L'hybridation de toutes ces fonctions d'onde de configurations d'excitation localisée et de transfert de charge conduit à un nombre égal de fonctions qui décrivent les transitions réelles de la molécule.

Ainsi toutes les transitions peuvent être décomposées en transitions plus élémentaires (transitions $\pi - \pi^*$ du benzène,

$\pi - \pi^*$ de l'acétone et de TC). Par cette méthode, NAGAKURA obtient les résultats suivants pour l'acétophénone :

- bande $2387\overset{\circ}{\text{Å}}$: 68 % de configuration de TC + 23 % de configuration ${}^1B_{1u} + {}^1A_g$
- bande $2800\overset{\circ}{\text{Å}}$: 10 % de configuration de TC + 90 % de configuration ${}^1B_{2u} + {}^1A_g$

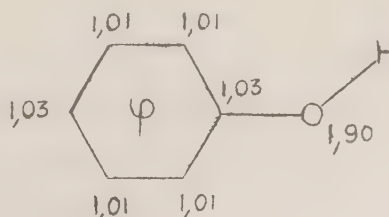
La fonction carbonyle agit donc de deux façons sur le cycle benzénique ; elle donne lieu d'une part à un TC qui se manifeste par l'apparition de la bande à $2387\overset{\circ}{\text{Å}}$ et elle favorise, d'autre part, la transition ${}^1B_{2u} + {}^1A_g$ propre au benzène.

Remarque :

Spectre ultraviolet du phénol

Une méthode identique peut être utilisée dans le cas où le benzène est substitué par des groupements NH_2 ou OR.

Pour ces groupements l'orbitale libre la plus basse, qui possède un caractère π est une orbitale 3p dont l'énergie est très différente de celle du niveau H_B du benzène et qui ne peut donc s'hybrider avec l'orbitale correspondante du benzène. L'hybridation se fera alors entre les niveaux H_S du benzène et V_B du groupement substituant (électrons d'un doublet). Ainsi, dans le cas du phénol, les électrons n de l'orbitale non liante localisée sur l'oxygène migrent vers le cycle benzénique et l'on obtient un transfert de charge en sens inverse de celui observé pour l'acétophénone mais cependant moins important. Dans l'état fondamental la densité électronique sur les différents sites est représentée par le schéma ci-dessous :



Dans le cas du phénol, le spectre présente un massif de trois bandes dont la plus intense est située à $2700\text{\AA}$; ce massif est certainement le résultat d'une seule transition électronique à laquelle correspond une bande d'absorption présentant une structure fine de vibration. Dans cette bande se manifeste le transfert d'électrons du groupe hydroxyle vers le cycle mais il est difficile de savoir si elle est due à une transition $n \rightarrow \pi^*$ d'électrons n du doublet de l'oxygène vers une orbitale π^* du cycle benzénique ou s'il s'agit d'une transition $\pi - \pi^*$ du benzène qui serait perturbée par la présence du groupement hydroxyle.

3-1-2 : Spectroscopie U.V. des hydroxyacétophénones

Les spectres des hydroxyacétophénones présentent trois bandes d'absorption dans le domaine $2200\text{\AA} - 3200\text{\AA}$. Elles sont interprétées de la même façon que celles qui apparaissent pour l'acétophénone. Cependant, alors que les deux bandes de plus grandes longueurs d'ondes ont des origines connues, la bande de TC est beaucoup plus discutée.

1) - Description théorique du TC

NAGAKURA (110), dans un traitement quantique semblable à ceux utilisés pour le phénol et pour l'acétophénone, a admis qu'il y avait hybridation entre le niveau occupé, de plus haute énergie, du groupe donneur d'électrons ($\phi - \text{OH}$) et le niveau vide, de plus basse énergie, du groupement accepteur (COCH_3). Ainsi, pour la parahydroxyacétophénone, le transfert de charge consiste en une migration des électrons non liants de l'oxygène du groupement hydroxyle vers le groupement carbonyle.

Les calculs théoriques de l'énergie de transition de la bande de transfert de charge sont en bon accord avec les données expérimentales. Cette théorie est également appliquée aux molécules de paranitrophénol et, là encore, l'accord avec l'expérience est satisfaisant.

On montre qu'il existe une relation étroite entre le présent traitement et celui obtenu à partir de la résonance. En accord avec ce dernier, les spectres d'absorption du para-nitrophénol peuvent être expliqués par résonance entre structures polaires qui constituent essentiellement l'état excité et structures peu polaires caractérisant l'état fondamental de la molécule.

Ce modèle de transfert de charge a été utilisé pour expliquer les interactions entre paranitrophénol et solvants accepteurs de protons (110).

2) - Description du TC à partir d'observations expérimentales

SUPPAN, lors d'une étude générale sur les bandes de TC, a étudié le cas de molécules de benzène substitué à la fois par un groupement accepteur et par un groupement donneur d'électrons. Dans des publications récentes (111, 112) concernant les nitrophénols et hydroxyacétophénones, l'auteur a examiné les valeurs de pK de la fonction hydroxyle dans l'état excité, ce qui l'a amené à émettre l'hypothèse d'un transfert de charge à partir du cycle benzénique vers le groupement accepteur d'électrons.

Le calcul des variations de pK entre état fondamental et état excité, issu des conceptions de WELLER (134) est basé sur la relation

$$\Delta H - \Delta H^* \text{ (k-cal.mole}^{-1}\text{)} = 2,86.10^{-3} \times \Delta \bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

- $\Delta \bar{\nu}$ représente la différence de fréquence d'absorption ou d'émission entre les formes neutre et dissociée.
- ΔH et ΔH^* sont les enthalpies de dissociation dans l'état fondamental et dans l'état excité.

Si l'on suppose que $\Delta S = \Delta S^*$, alors $\Delta G - \Delta G^* = \Delta H - \Delta H^*$ ce qui se traduit par

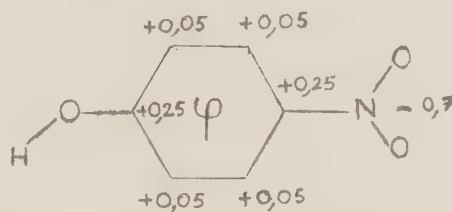
$$\Delta pK = \frac{0,625}{T} \Delta \bar{\nu}_i \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Si la variation d'énergie libre est traduite uniquement en termes d'énergie électrostatique entre O^- et H^+ , la variation de pK_i correspond à une augmentation de charge Δq_i sur l'atome d'oxygène, telle que :

$$\Delta q_i = \frac{r \cdot RT}{e} \Delta pK_i \quad \begin{array}{l} e : \text{charge élémentaire,} \\ r : \text{longueur de la liaison OH.} \end{array}$$

Exemple du paranitrophénol :

Le changement de moment dipolaire entre état fondamental et état excité est 8 à 10D correspondant à une charge électronique de 0,7 effectivement transportée sur le groupement NO_2 . La variation de pK est environ 10 unités, ce qui correspond à une variation de charge électronique voisine de 0,04 sur l'atome d'oxygène de la fonction hydroxyle. Ainsi, il semble que dans le TC considéré la densité électronique sur le donneur ne soit pas affectée ; il y aurait TC du cycle vers l'accepteur, ce que l'on peut représenter ainsi :



Si aucune migration de charge n'a lieu à partir de OH_2 , la variation de pK n'est due qu'à l'effet de la charge +0,25 sur le carbone benzénique le plus proche ; on a calculé que cette dernière est équivalente à une charge de 0,06 sur l'oxygène de la fonction hydroxyle, ce qui est en bon accord avec la variation 0,04 déterminée expérimentalement.

Des phénomènes semblables sont observés pour les composés ortho et méta substitués mais le caractère de TC de la transition est beaucoup plus faible que pour le composé para.

Le rôle du donneur de proton a été qualifié "mystérieux" par les auteurs car, bien qu'il augmente la densité

électronique dans le cycle, ses électrons ne semblent pas participer au TC.

Contrairement à NAGAKURA, SUPPAN pense que le TC dans l'état excité d'une molécule n'est pas associé avec les structures normales de résonance car ce transfert existe pour l'isomère méta alors que l'on ne peut lui attribuer une telle structure. D'autre part, une étude théorique (113) des distributions de charge dans les composés parasubstitués semble confirmer l'hypothèse des déplacements électroniques à partir du cycle.

3-1-3 : Influence du solvant sur les transitions électroniques

- 1) - Généralités

Les problèmes d'interactions solvant-soluté sont extrêmement complexes car il existe un grand nombre de mécanismes d'interactions au sein d'une solution (interactions dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit, multipôles, de force de dispersion, d'associations spécifiques, etc...). La théorie la plus complète (114, 115) tenant compte de tous ces effets est difficile à exploiter. Heureusement, dans de nombreux cas, il est possible de négliger presque totalement certaines de ces interactions pour élaborer des théories, restrictives bien sûr, mais d'une simplicité qui permet d'établir des corrélations avec l'expérience.

Il existe deux sortes de corrélations entre les valeurs expérimentales de l'énergie d'une transition électronique et les propriétés physico-chimiques du solvant,

- a) - avec les solutés non polaires on envisage une
✓ corrélation entre l'énergie E du maximum de la bande d'absorption
- et l'indice de réfraction n du solvant si les forces de dispersion ont une influence prédominante. En fait, E varie

linéairement avec la fonction $f(n^2)$ définie par

$$f(n^2) = \frac{2(n^2-1)}{2n^2+1}$$

- b) - Pour les solutés polaires une corrélation linéaire apparaît entre l'énergie et la fonction

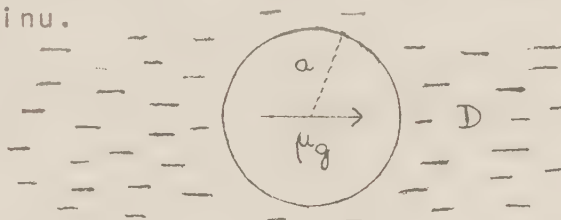
$$f(D) = \frac{2(D-1)}{2D+1}$$

où D est la constante diélectrique du solvant lorsque les interactions dipôle-dipôle entre solvant et soluté ont un rôle primordial.

Tous les composés que nous avons étudiés ont un moment dipolaire assez grand et nous ne considérerons que la corrélation de type (b).

- 2) - Interactions dipôle-dipôle

Le traitement de ce type d'interactions repose sur le modèle classique d'ONSAGER, relatif à un dipôle placé dans un diélectrique continu.



On suppose que la molécule de soluté, équivalente à un dipôle de moment $\vec{\mu}_g$ dans l'état fondamental, est au centre d'une cavité sphérique de rayon a entourée d'un diélectrique de constante D . Selon le principe de FRANCK-CONDON, lors d'une excitation électronique, les molécules de solvant n'ont pas le temps de se réorienter autour de la molécule de soluté ; cela revient à considérer que la molécule de solvant n'est pas polarisable au cours de l'excitation, c'est-à-dire que le champ existant entre les dipôles de solvant et de soluté, donné par

$$\vec{R}_g = \frac{\mu_g}{a^3} f(D)$$

dans l'état fondamental est constant.

$f(D)$ définie précédemment est reliée à la polarisabilité α_s du solvant, à son moment dipolaire moléculaire μ_s , à sa masse molaire et à sa densité. Ainsi, si le champ réactionnel $\vec{R}_g$ n'est dû qu'au dipôle permanent μ_g , le système soluté entouré d'une coquille de solvant est stabilisé dans l'état fondamental par l'énergie E_g par rapport au même soluté dans le vide.

$$E_g = \frac{\mu_g^2}{a^3} f(D)$$

Puisqu'il n'y a pas relaxation du solvant, l'état excité est stabilisé par

$$E_e = \frac{\vec{\mu}_g \cdot \vec{\mu}_e}{a^3} f(D)$$

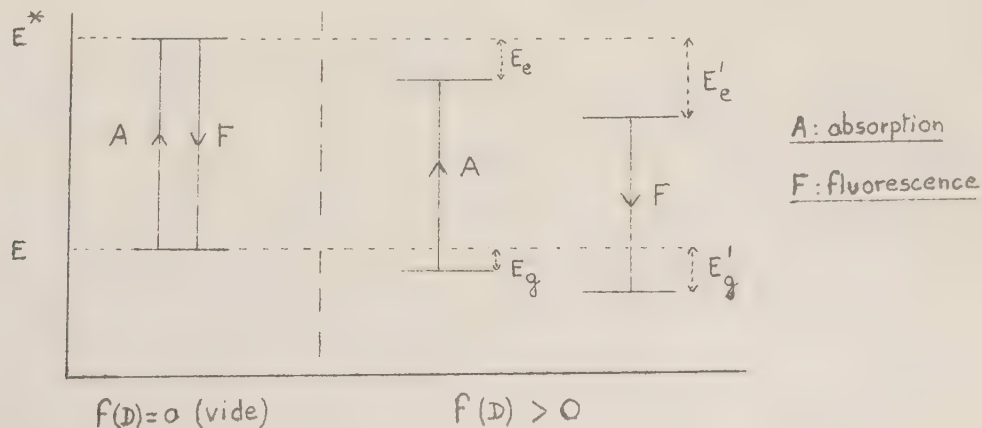
Donc, dans les limites de validité du modèle d'ONsager ($\vec{\mu}_g$ et $\vec{\mu}_e$ indépendants du solvant) on peut calculer la variation d'énergie d'une transition quand on passe d'un solvant de constante diélectrique D_1 à un autre solvant de constante D_2 . Le déplacement de la bande d'absorption est alors donné par :

$$2,1 \delta E = \frac{(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g) \cdot \vec{\mu}_g}{a^3} \times 2,1 \delta f(D)$$

S'il y a relaxation du solvant (par exemple pour les états fluorescents) l'état excité est stabilisé par $E'_e = \frac{\mu_e^2}{a^3} f(D)$ et l'état fondamental par $E'_g = \frac{\mu_g^2}{a^3} f(D)$

le champ étant alors $\vec{R}' = \frac{\mu_e}{a^3} f(D)$.

La figure ci-après illustre ces stabilisations.



On remarque que dans le traitement précédent on a supposé que le rayon de la cavité sphérique a_g dans l'état fondamental est identique au rayon a_e dans l'état excité, ce que l'on peut raisonnablement admettre si l'on accepte l'hypothèse de la colinéarité de $\vec{\mu}_g$ et $\vec{\mu}_e$ (111, 112).

On assimile souvent le volume moléculaire au volume de la cavité sphérique du modèle d'ONSAGER ; un traitement quantitatif permet de calculer la valeur réelle de $\frac{1}{\epsilon}$ si l'on connaît l'équation dans l'espace de la coquille de solvant entourant le dipôle.

En dehors des théories globales complexes (114, 115), il existe une théorie plus élaborée (116) que celle où interviennent seulement les interactions dipôle-dipôle, théorie qui tient compte des dipôles induits dûs à la polarisabilité α_s dans les molécules de solvant. La corrélation s'établit alors entre l'énergie E et la fonction $\{f(D) - f(n^2)\}$.

De nombreuses mesures de déplacements de bandes d'absorption ou d'émission en fonction du solvant ont montré que, pour les solvants aprotiques, la corrélation $E = F\{f(D)\}$ était parfaitement convenable. Ainsi, pour l'acétone (transition $n \rightarrow \pi^*$), on obtient une droite de pente positive car $\mu_e < \mu_g$, tandis que, pour des transitions de TC, on trouve des pentes négatives qui traduisent l'inégalité $\mu_e > \mu_g$.

- 3) - Associations spécifiques

Lorsque une ou plusieurs molécules de solvant sont liées au soluté on constate des déviations à la relation linéaire $E = F\{f(D)\}$; leur amplitude peut quelquefois être plus grande que la stabilisation diélectrique. La liaison hydrogène est la forme d'association la plus importante ; le déplacement anormal des

bandes d'absorption a lieu pour des transitions concernant un électron lié spécifiquement par liaison H dans l'état fondamental.

Des déviations imputables à la liaison H se manifestent aussi bien pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ de l'acétone (116) que pour des transitions de TC de l'aniline, de l'acétophénone, de la benzophénone et de leurs molécules substituées (111, 112) dans les spectres d'absorption. La spectroscopie d'émission de fluorescence permet également de constater et de mesurer de grands écarts pour des composés tels que l'indole ou les méthylindole (117).

Les associations spécifiques, qui détruisent les corrélations (énergie - $f(D)$), ont une grande importance pour la compréhension des transitions électroniques. Elles sont intéressantes pour évaluer la participation de paires d'électrons d'orbitales non liantes localisées sur un atome à une transition électronique ; c'est, en effet, principalement avec ce type d'électrons que la liaison H pourra s'établir et modifier la transition. Les associations spécifiques fournissent aussi de nombreux renseignements sur les structures des solvants.

Remarque :

Les maximums d'absorption ne correspondent pas obligatoirement à des transitions électroniques entre les deux niveaux vibrationnels ($v'' = 0$) de l'état fondamental et ($v' = 0$) de l'état excité. Leurs longueurs d'ondes constituent cependant les seules caractéristiques facilement repérables d'un spectre et les déplacements sont toujours mesurés par rapport à λ maximum.

DE L'ACETOPHENONE

3-2-1 : Transitions électroniques dans les dérivés
mono et dihydroxyles

Les composés que nous avons étudiés présentent, comme l'acétophénone, des bandes d'absorption propres au squelette benzénique et des bandes de transfert de charge dues à la présence des groupements carbonyles et hydroxyles.

Les précédents travaux de spectroscopie U.V. des hydroxyacétophénones ont été effectués dans des solvants relativement peu polaires et les spectres des dihydroxyacétophénones ont été analysés de façon purement descriptive. Nous avons enregistré les spectres des hydroxy et dihydroxyacétophénones entre 2000Å et 3500Å dans divers solvants plus ou moins polaires comme l'hexane, le dichloroéthane, l'eau, l'éthanol, le diméthylsulfoxyde et l'acétone (lorsque cela était possible).

Les résultats des mesures de longueurs d'ondes des maximums d'absorption sont groupés dans le tableau XXXI.

Dans l'eau, nous avons indiqué les valeurs de λ_m de toutes les bandes apparaissant dans la région explorée. Dans les autres solvants, seules les bandes susceptibles de déplacements importants en fonction du solvant ont été notées. La concentration des solutions est $5 \cdot 10^{-5} M$, ce qui ne permet pas, en général, d'observer les bandes $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction cétone et ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$ du benzène qui ont de faibles coefficients d'extinction molaires. L'acétophénone a été étudiée à une concentration supérieure pour avoir un ordre de grandeur de ces coefficients.

T A B L E A U XXXI

$\lambda_{\text{max.}}^{\circ}$ (Å) des principales bandes d'absorption des HOAc et DHAc.
 Les valeurs entre parenthèses sont celles des
 coefficients d'extinction moléculaire.

	hexane	Dichloro éthanol	Eau	EtOH	DMSO	Acétone
Acétophénone	2387 2800	2407 -	~2000(20000) 2462(11000) 2785 (1000) 3250 (80)	2420 2790	- -	- -
phénol	2707	2710	2105 (6200) 2693 (1450)	2731	2750	
o.OHAc	2491 3250	2515 3252	2105(13000) 2525 (7100) 3229 (2200)	2510 3245	2553 3222	- 3260
m.OHAc	2425 2992	2462 3035	2155 (1400) 2507 (7000) 3067 (1900)	2509 3106	2550 3109	- -
p.OHAc	2112 2579	- 2659	1965(15000) 2180(10000) 2753(14000)	2198 2785	- 2743	- -
DH2,3Ac	2614 3408	2637 3415	2122(14000) 2632 (8300) 3422 (2000)	2659 3480	2675 3488	- 3456
DH2,4Ac	2689 3120	2713 3135	2108(14000) 2278 (7500) 2741(11500) 3106 (5500)	2769 3146	2783 3119	- -

T A B L E A U XXII

(suite).

	hexane	Dichloro éthanol	Eau	EtOH	DMSO	Acétone
DH2,5Ac	2561 3556	2562 3597	2240(15000) 2556 (7000) 3551 (3000)	2563 3650	2559 3640	- 3635
DH2,6Ac	2610 3318	2635 3373	2192(11000) 2683 (9800) 3392 (2400)	2690 3428	2712 3440	- 3403
DH3,4Ac	2637 2957	2675 2985	2053(15000) 2282(12000) 2750(10000) 3046 (8000)	2762 3080	2770 3100	- -
DH3,5Ac	~2687	2580 3150	2130(19000) 2621 (8000) 3209 (2500)	2656 3237	2668 3262	- -

- 1) - Transitions électroniques dans les hydroxyacétophénonnes

De nombreuses études de déplacement des bandes d'acétophénonnes substituées ont été faites sans que leurs auteurs se préoccupent de déterminer l'origine de ces bandes d'absorption. Une nomenclature proposée initialement pour le benzène est, en général, utilisée pour tous les dérivés du benzène car on admet que l'absorption de ces dérivés n'est qu'une absorption benzénique modifiée par le constituant.

Le spectre d'absorption du benzène est composé de trois transitions principales :



Les benzènes substitués devraient donc présenter un spectre d'absorption analogue, plus ou moins modifié par les substituants, mais nous avons vu que de nouvelles absorptions associées à des transferts de charge apparaissaient dans les benzènes substitués par des groupements donneurs ou accepteurs. Il faut donc, pour interpréter le spectre d'absorption d'un benzène substitué, reconnaître, dans la mesure du possible, l'absorption du noyau aromatique plus ou moins modifié par le substituant et les absorptions de transferts de charge. Il est, en effet, important de reconnaître la nature des orbitales de départ et d'accueil de l'électron promu.

Par exemple, il est vraisemblable que la bande d'absorption qui apparaît entre 2700 $\text{\AA}$ et 2800 $\text{\AA}$ dans le phénol et l'acétophénone est essentiellement une bande spécifique d'une transition $\pi - \pi^*$ qui apparaît dans le cycle benzénique.

En effet, dans le benzène, la transition $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$ est interdite pour des raisons de symétrie ; la migration d'électrons qui, dans l'état fondamental, existe aussi bien dans le phénol (transport d'électrons de OH vers le cycle) que dans l'acétophénone (transport d'électrons du cycle vers CO) est cause d'une modification de la symétrie hexagonale des électrons π du benzène et favorise ainsi la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ interdite, pour des raisons de symétrie, dans le benzène. Plus la modification est importante, plus la bande est intense et déplacée.

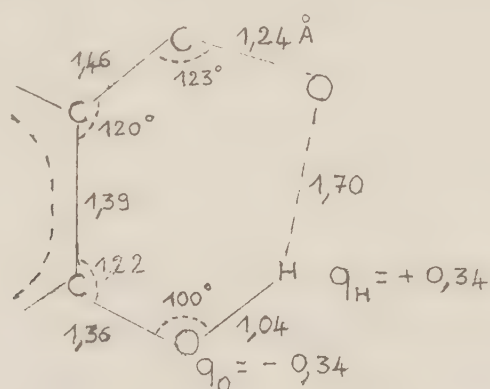
Cependant, si la perturbation est trop importante, le système d'électrons π du cycle n'a plus aucun point commun avec celui du benzène et la bande correspondant à la transition $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$ est très faible. FORBES et ses collaborateurs (125) notent que les molécules pour lesquelles l'effet mésomère est important (par exemple le nitrobenzène) présentent ce phénomène. Cette transition $\pi\pi^*$, favorisée par une perturbation de la symétrie du benzène, peut aussi ne pas être purement de caractère $\pi\pi^*$ mais peut présenter un caractère de TC.

- Dans les hydroxyacétophénone on doit également trouver une bande où se manifestera principalement le transfert de charge cycle $\rightarrow$ CO et une bande d'origine semblable à la bande ${}^1L_b$ du benzène mais qui peut être très perturbée. La première de ces bandes correspond essentiellement à une transition $\pi(\text{benzène}) \rightarrow \pi^*(\text{CO})$, la seconde à une transition $\pi(\text{benzène}) \rightarrow \pi^*(\text{benzène})$. Par cette façon simple de représenter les phénomènes nous admettons que toutes les transitions impliquent seulement des électrons π du cycle, comme l'avait supposé SUPPAN (111, 112).

- Avant de comparer les spectres des hydroxyacétophénone, il convient de considérer la molécule de 2OHAc qui a une structure différente de celles de ses isomères à cause de l'existence de la chélation entre groupements hydroxyle et carbonyle. Le pont hydrogène peut être représenté, soit par un

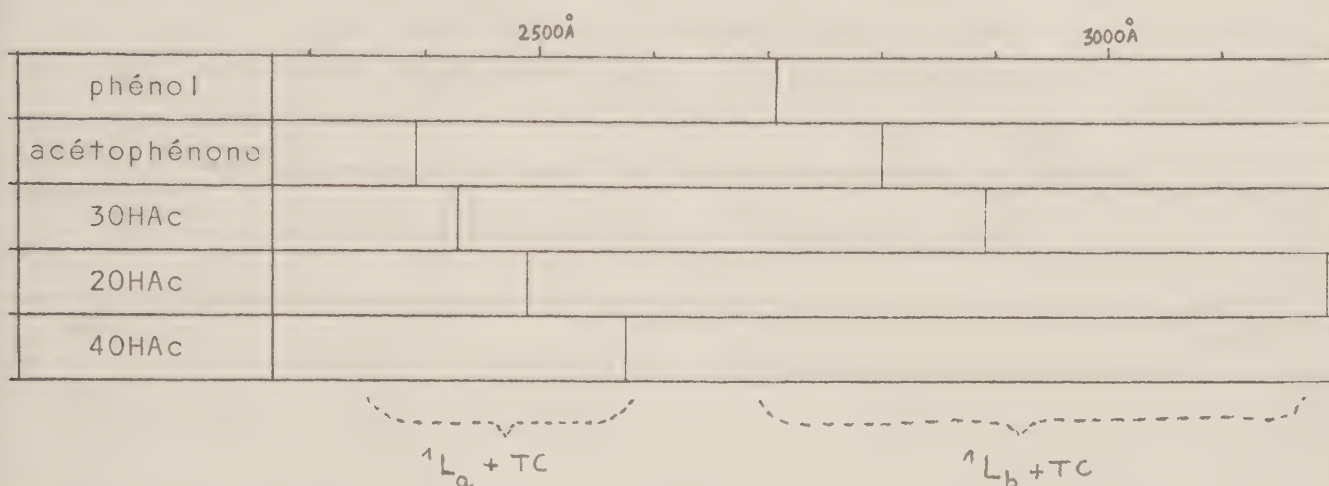
modèle électrostatique (118), soit par un modèle partiellement covalent (119). En fait, on a souvent recours aux deux modèles simultanément pour expliquer les phénomènes associés à la fonction de cette liaison.

Dans la représentation électrostatique (111), illustrée par la figure ci-dessous, l'effet du groupement hydroxyle est assimilé à celui d'un dipôle agissant sur l'oxygène du groupement carbonyle, l'ensemble étant plan.



Dans la représentation covalente, on admet une délocalisation d'électrons d'une orbitale non liante de l'oxygène de CO vers une orbitale antiliante du groupement OH (120, 121). Ce transfert électronique créerait une perturbation sur l'oxygène phénolique tendant à libérer plus facilement les électrons pour une extension de la conjugaison dans la molécule (110, 122), ce qui permettrait d'expliquer les modifications spectrales observées. Plus récemment, BESNAÏNOU (123) - lors de l'étude de l'influence de la liaison H intramoléculaire sur la position des bandes $\pi - \pi^*$ de certaines molécules organiques chélatées - a proposé une théorie basée sur un transfert d'électrons σ du groupement CO vers le groupement OH, assimilant ainsi l'effet de la liaison hydrogène à celui d'un groupement substituant inductif peu actif. Les auteurs avaient déjà envisagé cette hypothèse dans l'étude des liaisons hydrogène intermoléculaires (1 à 4). Dans cette théorie, aucune contribution de la conjugaison pour les électrons π n'est envisagée.

Afin de mieux comparer les différences qui apparaissent entre phénol, acétophénone et mono-hydroxyacétophénones, nous avons indiqué sur une même figure les positions de toutes les bandes



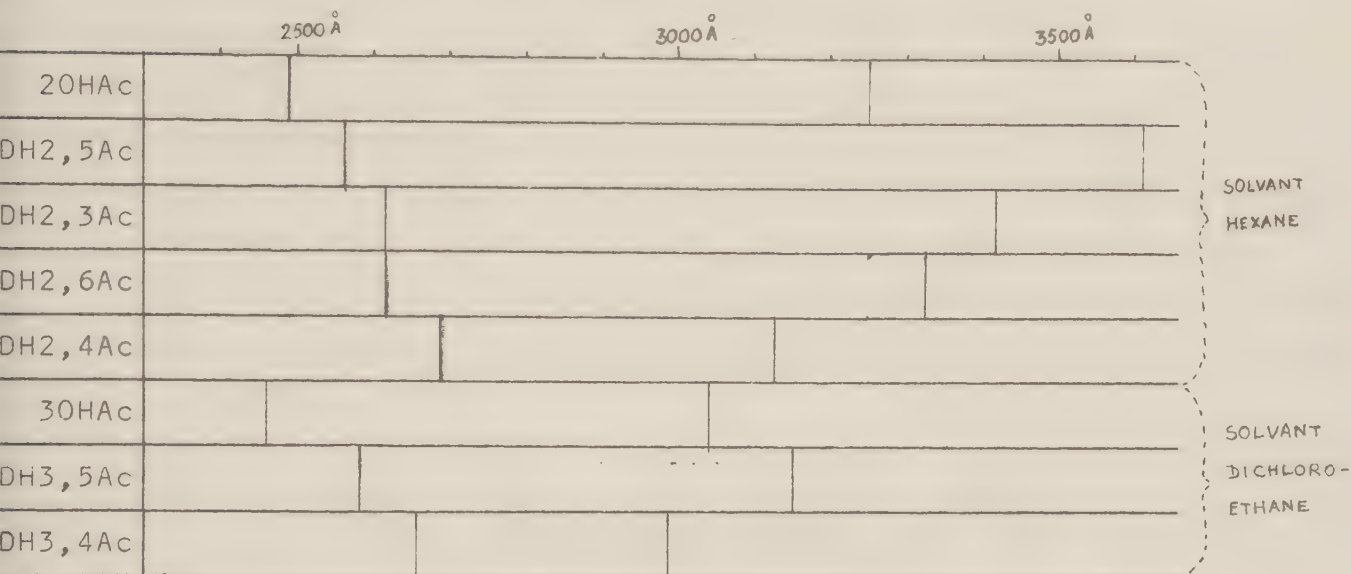
La présence de groupement hydroxyle dans la molécule d'acétophénone modifie ses deux bandes et provoque leurs déplacements vers les grandes longueurs d'ondes. Il est difficile d'interpréter une telle observation expérimentale car il faut examiner à la fois l'influence du site de substitution de l'OH sur l'état fondamental et sur l'état excité. Notons néanmoins que dans l'état fondamental les effets de mésomérie sont maximums pour la 40HAc et minimums pour la 30HAc et que, par rapport à l'acétophénone, les déplacements des bandes d'absorption sont également maximums pour la 40HAc et minimums pour la 30HAc.

Il apparaît une anomalie pour la 40HAc qui ne présente qu'une seule bande d'absorption ; nous pensons que la présence du OH en position para du CO est tellement favorable à la mésomérie qu'elle perturbe le cycle de façon si profonde que la transition $B_{2u} \leftarrow A_{1g}$ propre au benzène n'existe plus dans la molécule. Nous retrouvons ici les constatations faites par FORBES (125) sur les molécules pour lesquelles les configurations mésomères jouent un rôle important dans la représentation de la structure moléculaire.

- 2) - Transitions électroniques dans les dihydroxy-acétophénones

L'interprétation des bandes d'absorption se fait grâce aux hypothèses énoncées pour les hydroxyacétophénones.

Ici encore, pour comparer plus aisément les bandes, nous les avons regroupées dans le schéma ci-dessous :



Toutes les DHAc possédant un groupement hydroxyle en position 2 sont comparées à la 20HAc dans le solvant hexane ; les autres DHAc possédant un OH en position 3 sont comparées à la 30HAc dans le dichloroéthane (la solubilité de la DH3,5Ac dans l'hexane est si faible que l'on ne peut repérer les bandes avec précision).

Dans le cas des dérivés construits sur la 20HAc, nous remarquons encore une fois, sans tenter d'en donner une explication, le glissement vers les grandes longueurs d'ondes de la transition la plus énergétique et le glissement vers les courtes longueurs d'ondes de la transition la moins énergétique lors de la variation du deuxième site de substitution d'une position méta aux positions ortho et para. Comme dans le cas des OHAc, nous

constatons que ces déplacements des bandes d'absorption sont plus importants lorsque les effets mésomères sont importants dans la molécule de soluté. Les observations expérimentales relatives aux DH3,4Ac et DH3,5Ac par rapport à la 3OHAc sont semblables à celles que nous venons de décrire pour les DHAc chélatées.

En conclusion, nous avons pu préciser la nature des transitions des monohydroxyacétophénone et des dihydroxyacétophénone. A l'heure actuelle, une interprétation des glissements des bandes avec les sites de substitution ne peut que difficilement être entreprise car il faut examiner, à la fois, l'effet des substitutions sur l'état fondamental et sur l'état excité. Les tentatives d'explication de ces glissements que l'on pourrait faire à partir des interactions dans l'état fondamental ne seraient pas suffisantes pour expliquer ces phénomènes de façon rigoureuse.

3-2-2 : Déplacement des bandes d'absorption en fonction du solvant

- 1) - Cas des solvants purs

Lors d'une excitation lumineuse, si la transition électronique ne provoque pas une modification importante de la répartition électronique dans la molécule, le moment dipolaire $\vec{\mu}_e$ de l'état excité n'est pas très différent du moment $\vec{\mu}_g$ de l'état fondamental. La variation d'énergie d'une transition entre deux solvants, due à l'effet diélectrique, s'exprimant par :

$${}^{2,1}\delta E = \frac{(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g) \times \vec{\mu}_g}{a^3} {}^{2,1}\delta f(D)$$

est donc faible, ce qui signifie que la bande se déplacera lors d'un changement de solvant.

Par contre, si $(\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)$ est grand, ${}^{2,1}\delta E$ est également grand et le déplacement de bande est alors important.

On a remarqué que les bandes correspondant aux transitions $\pi - \pi^*$ du benzène se déplacent peu en fonction du solvant, ce qui permet de supposer que $\vec{\mu}_e$ est voisin de $\vec{\mu}_g$ (lequel est d'ailleurs nul).

Les transitions qui se produisent avec transfert d'électron vers une orbitale vacante d'un groupement chimique voisin, comme dans le cas de l'acétophénone, perturbent assez fortement la répartition électronique de la molécule et, dans ce cas, on peut supposer que $\vec{\mu}_e$ est très différent de $\vec{\mu}_g$. De façon générale, les transitions de transfert de charge sont très sensibles au solvant (111) alors que les transitions $\pi\pi^*$ se déplacent peu lorsque le solvant change (111, 126).

Cependant, ces influences du solvant, vérifiées dans de nombreux cas, ne peuvent constituer un critère parfait de caractérisation des bandes d'absorption U.V. que lorsque l'effet diélectrique est prépondérant ; il peut exister des bandes de TC qui, sous l'influence de phénomènes secondaires, se déplacent peu et, surtout, on peut trouver des transitions sans TC évident qui soient très sensibles au solvant (comme les transitions $n \rightarrow \pi^*$ par exemple) et ceci à cause d'associations spécifiques.

Les résultats mentionnés dans le tableau XXXI permettent d'étudier les déplacements des deux principales bandes d'absorption des dérivés hydroxylés de l'acétophénone dans quelques solvants inertes et polaires.

Nous avons choisi deux solvants usuels (hexane et dichloroéthane) de constantes diélectriques assez différentes et peu aptes à donner de fortes liaisons hydrogène avec le soluté et quatre solvants qui sont, soit bons donneurs de protons (eau, éthanol), soit bons accepteurs (DMSO, acétone).

Si l'hexane est pris comme solvant de référence, les déplacements des bandes sont dûs à deux causes principales,

- effet diélectrique,
- effet d'associations spécifiques solvant-soluté.

Entre l'hexane et le dichloroéthane, seul l'effet diélectrique peut se manifester tandis que les déplacements enregistrés entre l'hexane et les quatre solvants (eau, DMSO, éthanol, acétone) sont la conséquence de la somme des effets diélectriques et spécifiques.

Sur les figures 24 à 26, nous avons représenté les variations des nombres d'ondes $\bar{\nu}$ exprimés en cm^{-1} des différentes transitions électroniques, en fonction de la quantité $f(D)$ définie par $f(D) = \frac{2(D-1)}{2D+1}$.

La fonction $f(D)$ ont les valeurs suivantes dans les différents solvants :

	hexane	dichloroéthane	acétone	éthanol	DMSO	H ₂ O
$f(D)$	0,37 ₀	0,86 ₂	0,92 ₃	0,95 ₅	0,96 ₈	0,98 ₂

Si le seul effet diélectrique était cause du déplacement des bandes d'absorption, il devrait exister une relation linéaire entre $\bar{\nu}$ et $f(D)$. Nous constatons qu'il n'en est rien et nous pouvons estimer les anomalies dues aux associations spécifiques solvant-soluté par rapport à la droite déterminée par les deux solvants aprotiques hexane et dichloroéthane. Cette droite a une pente négative dans presque tous les cas, ce qui implique que le moment dipolaire de l'état excité $\vec{\mu}_e$ est plus grand que celui de l'état fondamental $\vec{\mu}_g$; une seule exception est à noter pour la DH3,5Ac où l'on a une pente positive.

On remarque souvent que les pentes sont faibles pour les bandes de plus grande longueur d'onde ; cela traduit le caractère de TC peu marqué que nous avons déjà attribué à ces bandes.

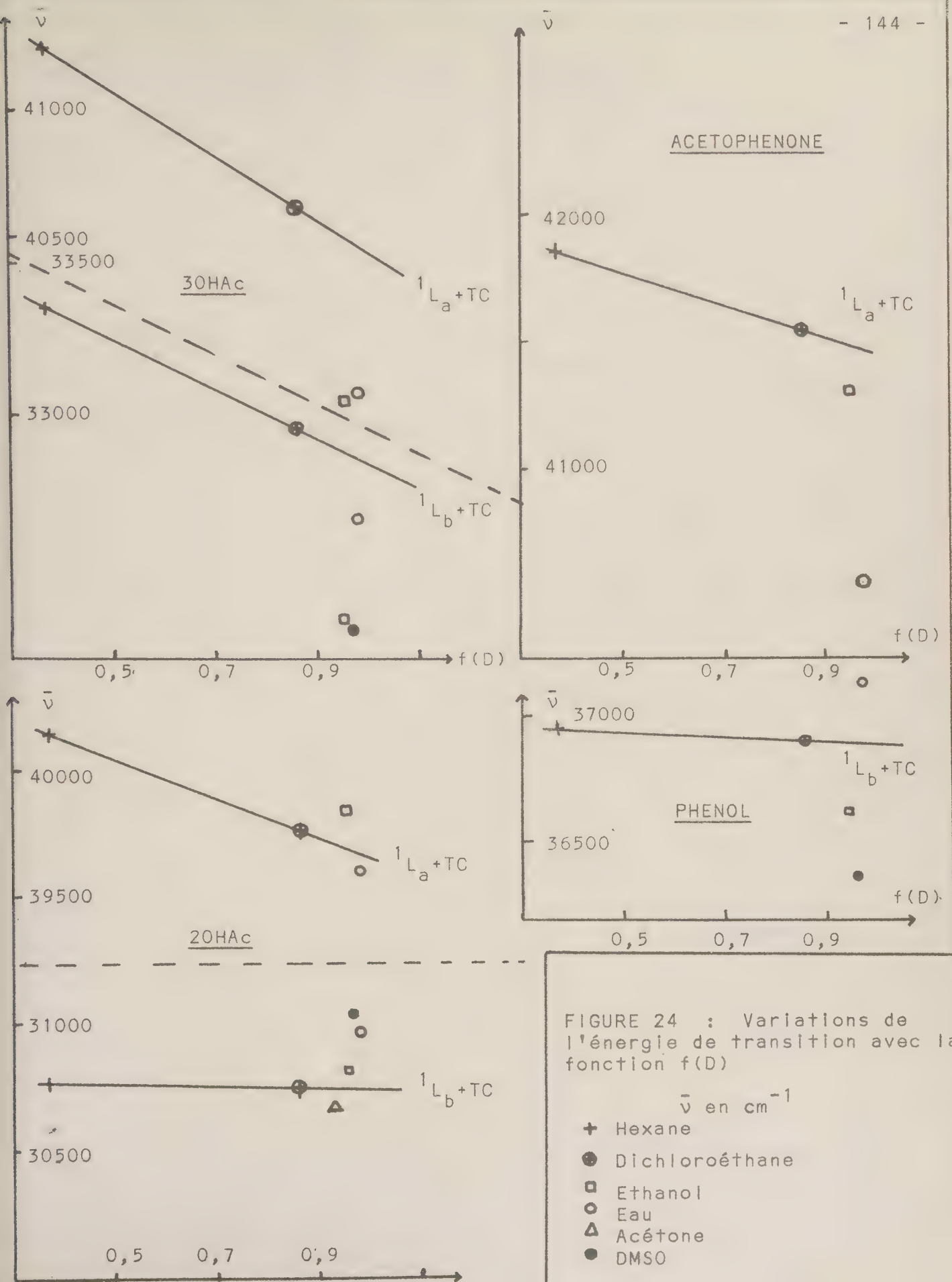


FIGURE 24 : Variations de l'énergie de transition avec la fonction $f(D)$

$\bar{\nu}$ en cm^{-1}

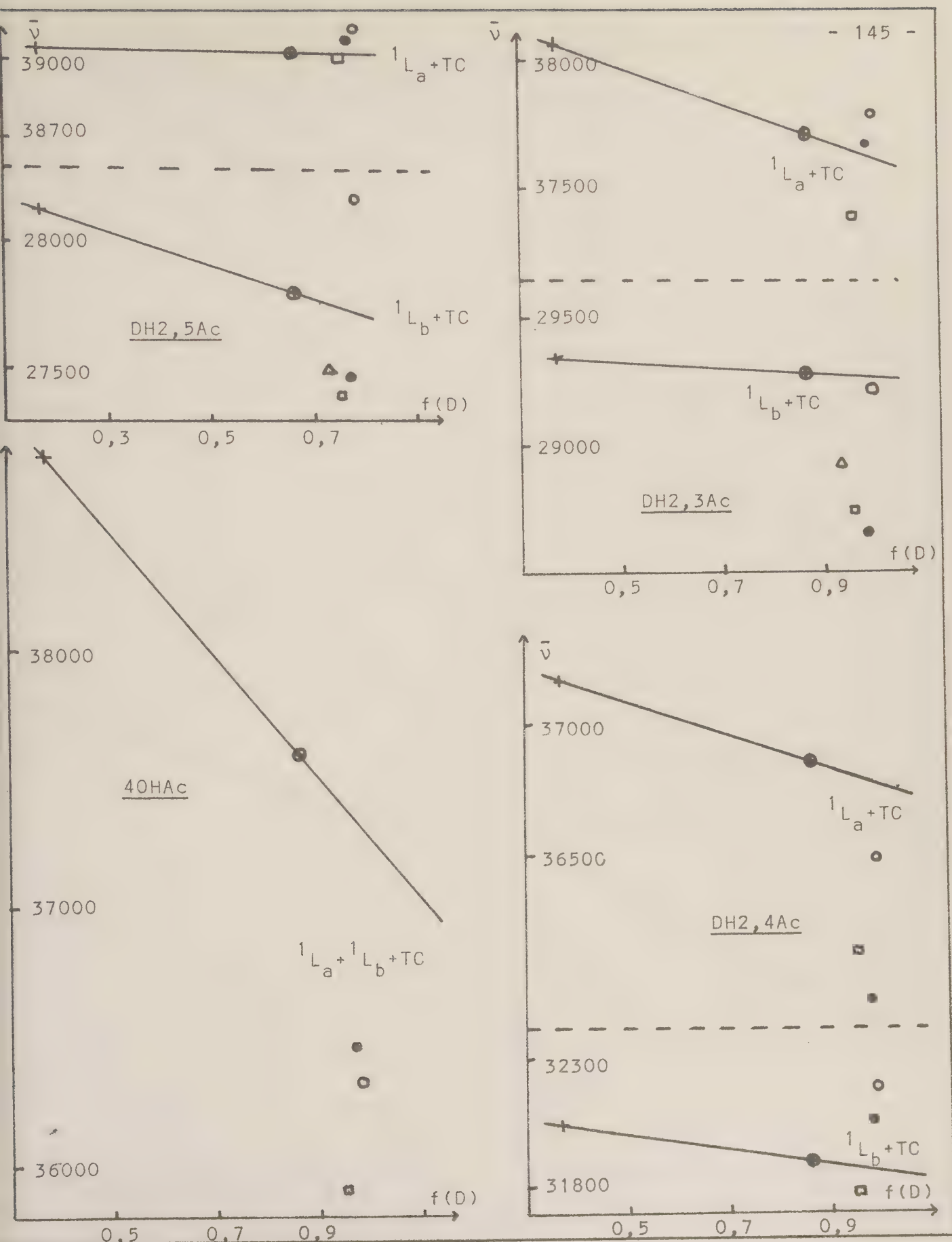


FIGURE 25 : Variations de l'énergie de transition avec la fonction $f(D)$.

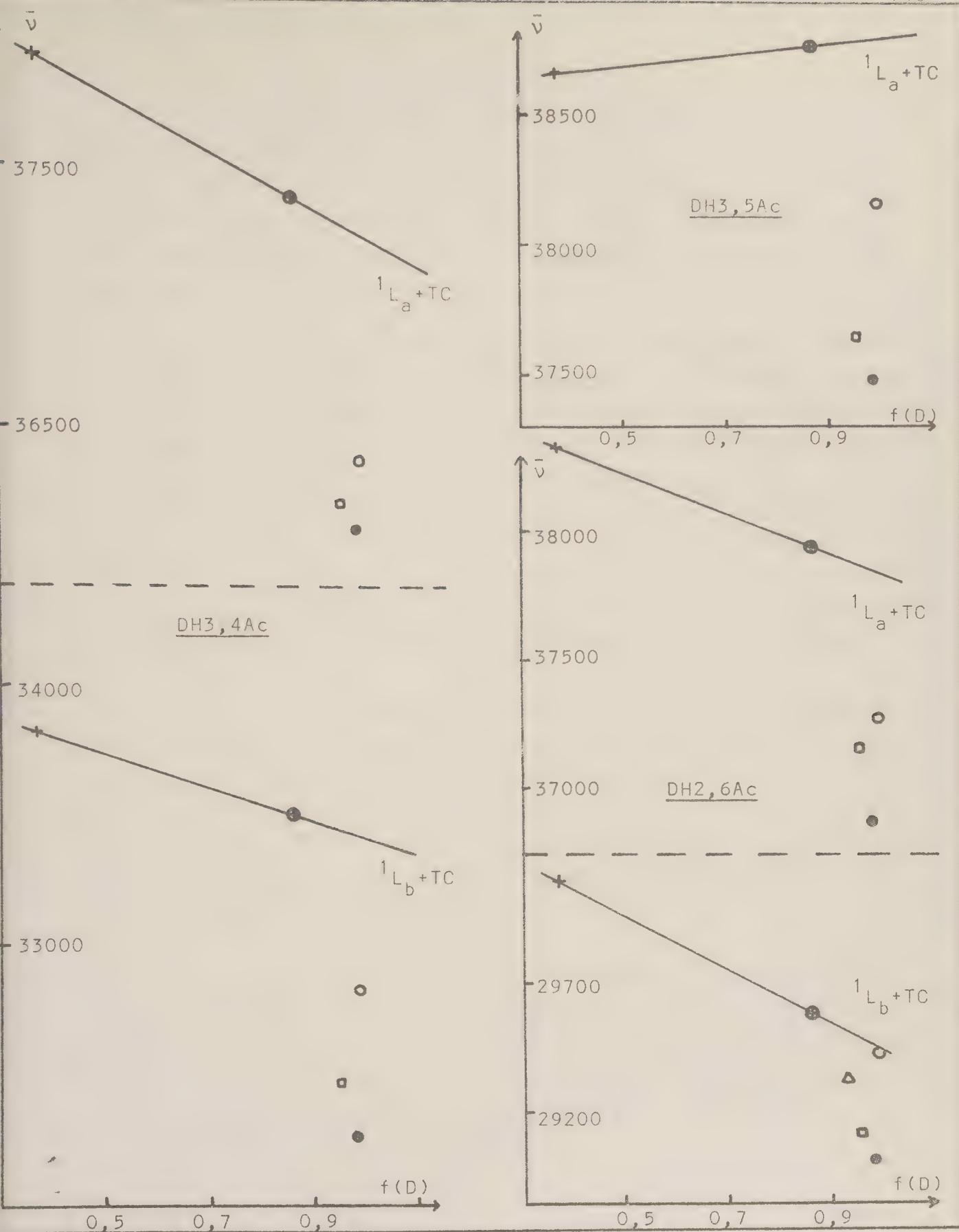


FIGURE 26 : Variations de l'énergie de transition avec la fonction $f(D)$. $\bar{\nu}$ en cm^{-1} .

Il est difficile d'analyser tous les cas d'espèces où existent des anomalies par rapport à la variation diélectrique ; on peut cependant imaginer quelques mécanismes de solvatation spécifique dans le cas des molécules les plus simples ; ces mécanismes peuvent intervenir simultanément dans les cas plus complexes.

- a) - La figure relative à l'acétophénone concerne une transition à fort caractère de transfert de charge. Les écarts à la corrélation linéaire dans les solvants très polaires sont attribués aux liaisons hydrogène qu'ils peuvent former avec le groupement carbonyle du soluté. Les liaisons hydrogène diminuent l'énergie de la transition, ce qui signifie que les molécules de solvant stabilisent davantage l'état excité que l'état fondamental cela étant compatible avec la localisation des molécules de solvant autour du groupement carbonyle. Cette diminution d'énergie est d'autant plus importante que le solvant est plus acide.

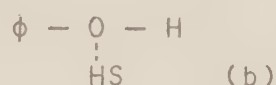
- b) - Le phénol possède une bande d'absorption à caractère de TC peu marqué mais des anomalies importantes apparaissent dans l'eau, l'éthanol et le DMSO. On constate sur la figure 24 que les énergies de transition dans l'éthanol et dans le DMSO sont plus faibles qu'elles ne devraient l'être si seul l'effet diélectrique était présent, tandis que la transition dans l'eau est plus énergétique.

Il est difficile de déterminer l'influence des interactions spécifiques sur l'énergie de l'état fondamental et de l'état excité et l'on ne peut donc pas expliquer quantitativement les variations de l'énergie de transition. Cependant, on peut faire quelques remarques sur la solvatation spécifique du groupement OH dans l'état fondamental.

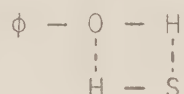
Nous avons étudié deux catégories de solvants :

- Le DMSO, qui est un accepteur de protons,
- L'éthanol et l'eau qui sont, à la fois, accepteurs et donneurs de protons.

Deux types (a) et (b) de liaisons hydrogène solvant-phénol peuvent être envisagés :



Il est vraisemblable que ces liaisons existent simultanément dans l'eau et l'éthanol suivant le modèle :



Le DMSO, très basique, n'échangera que des liaisons de type (a). Dans l'éthanol, la liaison de type (a) sera plus forte que celle de type (b) car le caractère basique de l'éthanol est plus marqué que son caractère acide.

Dans l'eau, la liaison de type (b) sera plus énergétique que celle de type (a).

Ainsi, dans le DMSO, l'oxygène phénolique aura un excès d'électron et ses électrons n resteront non liés. Ces électrons n seront également moins liés dans l'éthanol que l'eau. Si l'on suppose qu'ils participent à un transfert de charge vers le cycle ou à une perturbation de la symétrie du benzène, ces deux phénomènes seront de plus en plus favorisés lorsque l'on passe de l'eau à l'éthanol et de l'éthanol au DMSO.

L'anomalie eau-éthanol, que nous remarquons sur le diagramme de la figure 24, a été signalée par d'autres auteurs (127) lors de l'étude de l'effet de solvant sur certaines aminobenzophénones et aminobenzaldéhydes. Bien que la solvation

spécifique de l'état fondamental ne puisse expliquer à elle seule cette anomalie, on peut supposer qu'elle contribue assez fortement à son existence.

- c) - Dans la série des hydroxyacétophénone, on remarque que les effets de solvants sur les deux bandes d'absorption ne sont pas les mêmes que sur les bandes de l'acétophénone d'une part, et du phénol d'autre part, ce qui démontre encore une fois qu'on ne peut considérer les hydroxyacétophénone simplement comme la superposition de la molécule de phénol à la molécule d'acétophénone.

La 20HAc est profondément modifiée par la chélation et constitue un cas particulier. Dans la 30HAc, les positions relatives des points représentant l'énergie de transition sont assez semblables à celles du phénol mais l'existence simultanée des groupements CO et OH modifie les intensités de toutes les interactions que nous avons envisagées pour le phénol et l'acétophénone. Pour toutes les acétophénone hydroxylées on retrouve l'anomalie eau-éthanol signalée pour le phénol ; elle est cependant plus ou moins accentuée suivant le composé.

- d) - Les dihydroxyacétophénone montrent des analogies avec le phénol et l'acétophénone mais, là encore, les variations d'énergie de transition sont difficilement analysables en termes qualitatifs simples. Les remarques faites pour les OHAc sont en général valables.

Il faut enfin souligner la ressemblance du graphique relatif à la DH2,4Ac avec ceux des 20HAc et 40HAc ; il semble que dans la DH2,4Ac on retrouve la bande de la 40HAc et la bande de plus faible longueur d'onde la 20HAc. Une ressemblance analogue existe entre les bandes de la DH3,4Ac et celles de la 30HAc et 40HAc.

- 2) - Cas des mélanges hydro-organiques

Nous avons dû étudier les spectres dans les mélanges hydro-organiques pour lesquels nous avons préalablement déterminé les constantes d'équilibre de dissociation et les solubilités des DHAc.

Une telle étude spectroscopique dans les solvants mixtes ne peut être que très qualitative étant donnés les problèmes de structure du solvant et des solutés. En outre, la complexité des transitions électroniques rend une telle étude encore plus aléatoire. Cependant, quelques résultats qui confirment les hypothèses émises à partir d'études par d'autres techniques ont pu être obtenus. Nous citerons, par exemple, les travaux de ARNETT et ses collaborateurs dans les mélanges eau-terbutanol (128, 129).

Nos résultats sont rassemblés dans les tableaux XXXII à XXXIV dans lesquels nous avons noté les nombres d'ondes $\bar{\nu}$ en cm^{-1} pour les deux bandes que nous avons étudiées. Les longueurs d'ondes étant mesurées avec une précision de $3\text{\AA}$ entre $2500\text{\AA}$ et $3500\text{\AA}$, les nombres d'onde $\bar{\nu}$ sont donnés à 50 cm^{-1} près dans la région $2500\text{\AA}$ et à 25 cm^{-1} près dans la région $3500\text{\AA}$.

L'examen des résultats permet de relever des anomalies importantes dans les valeurs d'énergies correspondant aux maximums d'absorption lorsque les solutés sont transférés de l'eau aux mélanges hydro-organiques. Récemment, MIDWINTER et SUPPAN (130) ont relevé des anomalies de déplacement de bande d'absorption des 4nitroanilines et 3amino 4méthoxyacétophénones dans les mélanges cyclohexane-éthanol et ether-diméthylformamide. Les écarts à la linéarité des courbes $\bar{\nu}$ fonction de $f(D)$ sont expliqués par un modèle de stabilisation diélectrique particulière dans lequel la molécule de soluté caractérisé par un moment dipolaire élevé est solvatée préférentiellement par le solvant de plus forte constante diélectrique même dans les mélanges où la fraction molaire

de ce solvant est faible. Ainsi la constante diélectrique dans la coquille de solvatation autour du soluté est très différente de celle au sein du solvant mixte ; le modèle de diélectrique continu de ONSAGER est donc insuffisant. Les corrélations entre $\bar{\nu}$ et $f(D)$ ne sont donc plus représentées par des droites dans les mélanges de deux solvants de polarités différentes ; les auteurs établissent des équations de variations de $\bar{\nu}$ qui représentent assez bien la réalité expérimentale.

Les solvants que nous avons étudiés ont des constantes diélectriques relativement proches et les valeurs de $f(D)$ varient de 0,93 pour l'acétone à 0,98 pour l'eau. Il est donc peu probable que la théorie d'effet diélectrique dans les mélanges de SUPPAN puisse être utilisée pour ces solvants. Dans notre cas, les effets spécifiques d'interaction soluté-solvant sont beaucoup plus importants que les effets diélectriques que l'on peut négliger à la limite. Il semble qu'aucune corrélation entre $\bar{\nu}$ et $f(D)$ ou $f(n)$ ne puisse fournir une explication des réactions de $\bar{\nu}$. Nous avons donc examiné les courbes $\bar{\nu}$ fonction de la fraction molaire en solvant organique pour les deux bandes que nous avons étudiées.

L'acétophénone constituant la molécule de référence, nous avons tracé sur la figure 27 la courbe $\bar{\nu} = f(D)$ pour la bande la plus énergétique dans les mélanges eau-éthanol. Nous constatons qu'elle est monotone, peu incurvée et ne traduit aucun phénomène anormal particulier.

Par rapport à la courbe de l'acétophénone, l'ensemble des courbes représentant les différentes transitions relatives aux autres composés étudiés peut se diviser en deux groupes :

- les courbes montrant une variation d'énergie monotone comme pour l'acétophénone.

- les courbes présentant des anomalies de variation d'énergie dont nous donnons quelques exemples sur les figures 28 à 30. On remarque que, pour un même composé, la courbe relative à l'une des bandes peut être très différente de celle se rapportant à l'autre bande. ARNETT (128, 129), à ce propos, a noté que dans les mélanges eau-terbutanol certaines bandes des nitro-anilines se déplacent de façon régulière d'un solvant à l'autre tandis que les déplacements d'autres bandes peuvent traduire par leur irrégularité un effet particulier du solvant. De même, une bande dont la variation de fréquence est régulière dans une série de mélanges de deux solvants particuliers peut présenter une variation totalement différente dans les mélanges de deux autres solvants. Ces constatations montrent bien l'importance des interactions spécifiques entre solvant et soluté ; chaque solution constitue un cas d'espèce particulier.

Dans tous les cas cependant, la courbure est beaucoup plus marquée que pour l'acétophénone. Les courbes les plus intéressantes sont celles dont l'allure est irrégulière ; dans ce cas, on observe toujours une chute brutale de l'énergie de la transition dans les milieux riches en eau suivie, soit d'une remontée de la courbe, soit d'une partie où l'énergie reste à peu près constante. Cet effet, que l'on retrouve souvent, est cependant plus marqué pour les molécules possédant un groupement hydroxyle en position 4, c'est-à-dire celles pour lesquelles l'effet mésomère est le plus grand et le transfert de charge plus effectif.

Il est intéressant de remarquer que, dans la plupart des cas, les courbes relatives aux différents mélanges étudiés sont presque confondues dans une zone de fraction molaire en solvant organique comprise entre $x = 0$ et $x = 0,15$. Quelle que soit l'énergie de la transition dans le solvant organique pur, la transition est toujours nettement moins énergétique dans les mélanges riches en eau que dans l'eau. Il semblerait donc que

l'énergie de transition soit indépendante de la nature du cosolvant organique dans les mélanges riches en eau. Cela pourrait illustrer une solvatation préférentielle pour les molécules d'eau.

La chute initiale d'énergie peut avoir deux causes :

- modification de la structure de l'eau dans le sens d'une structuration qui facilite la transition,
- interaction eau- solvant organique qui, en dehors de toute modification de la partie structurée de l'eau, diminue également l'énergie de la transition. Dans ce cas, l'eau formerait des liaisons hydrogène avec le cosolvant plutôt qu'avec le soluté.

Il est d'ailleurs possible que ces deux causes soient à l'origine des variations. ARNETT (128), à ce propos, a étudié un cas illustrant remarquablement bien les interactions eau- solvant organique dans les mélanges riches en eau. L'auteur mesure les déplacements de bande d'absorption d'une molécule de mérocyanine dans les solvants eau-terbutanol ; nous avons reproduit ces résultats sur la figure 31. La chute brusque d'énergie a lieu dans la région de structuration maximale du solvant.

Sur les courbes relatives aux 40HAc et DH2,4Ac on remarque un phénomène semblable. Pour la DH2,4Ac, on constate, dans les deux séries de mélanges eau-DMSO et eau-éthanol, une diminution rapide de l'énergie jusqu'à une fraction molaire en cosolvant organique voisine de 0,06 - 0,09. Les courbes qui représentent les variations d'énergie relatives à la 40HAc ont des allures semblables mais le minimum est déplacé vers des fractions molaires en cosolvant plus grandes ($x \approx 0,2$) ; on remarque cependant un point d'inflexion situé à x_{DMSO} voisin de 0,06. Il est difficile d'expliquer le déplacement du minimum lorsque l'on passe de la 20HAc à la DH2,4Ac. Cependant, il est fort probable que ces variations importantes de l'énergie de transition qui se manifestent dans la région de fraction molaire en solvant organique comprise entre 0 et 0,2 soient en relation avec le degré de structuration de l'eau.

En effet, on connaît fort bien le caractère promoteur de structure de l'éthanol et de l'acétone dans les mélanges riches en eau. Quelques restrictions peuvent être faites à propos du DMSO. Certains auteurs, après détermination des enthalpies molaires de dissolution de divers composés dans les mélanges eau-DMSO, ont montré que le comportement du DMSO était assez voisin de celui de l'éthanol et de celui de l'acétone, ce qui le classerait parmi les promoteurs de structure. Par contre, ERLANDER (133) compare la structure du DMSO à celle de l'Urée et le considère comme un briseur de structure. En fait, la molécule de DMSO peut être assimilée à un ion dipolaire possédant une forte charge négative localisée sur l'atome d'oxygène et susceptible d'échanger de fortes liaisons hydrogène avec des donneurs de protons. Le caractère très hydrophile de l'atome d'oxygène rend le reste de la molécule très hydrophobe et il y a peut-être compétition entre caractères briseur et promoteur de structure. Il n'est pas étonnant que le DMSO puisse manifester l'un ou l'autre de ces caractères suivant les propriétés étudiées dans ses mélanges avec l'eau.

L'étude spectroscopique dans les mélanges de solvants semble être une méthode d'analyse destinée davantage à l'étude du solvant que du soluté. Elle permet, néanmoins, d'apprécier l'intensité du transfert de charge dans les molécules de solutés car les effets de solvant sont plus marqués lorsque la différence entre moments dipolaire de l'état fondamental et de l'état excité est grande. Elle permet aussi de mettre en évidence les interactions soluté-solvant et solvant-cosolvant.

T A B L E A U XXXII

$\bar{\nu}$ (en cm^{-1}) des bandes d'absorption des OHAc et DHAc dans les mélanges eau-éthanol.

% poids d'éthanol	0	20	40	60	80	100
20HAc	39600 30970	39510 30830	39510 30740	39560 30740	39600 30700	39840 30800
30HAc	39890 32600	39780 32370	39740 32300	39810 32220	39710 32130	39860 32190
40HAc	36320	36100	35890	35910	35840	35910
DH2,3Ac	37990 29220	37750 29090	37520 28820	37570 28780	37550 28780	37610 28740
DH2,4Ac	36480 32190	36240 31970	36080 31950	36040 31880	36040 31880	36110 31790
DH2,5Ac	39120 28160	38970 27940	38840 27660	38840 27510	38790 27500	39020 27400
DH2,6Ac	37270 29480	37100 29260	36960 29040	36960 29030	37000 29030	37170 29170
DH3,4Ac	36360 32830	36110 32540	36010 32310	35960 32320	35990 32320	36210 32470
DH3,5Ac	38150 31160	37880 31020	37740 30910	37590 30770	37570 30770	37650 30890

T A B L E A U XXXIII

$\bar{\nu}$ (en cm^{-1}) de la bande d'absorption la moins énergétique des OHAc et DHAc dans les mélanges eau-acétone.

% poids d'acétone	10	20	30	40	50	60	70	80	90
20HAc	30860	30830	30770	-	30770	-	-	-	30720
DH2,3Ac	29140	29040	28960	28900	28850	28840	28830	28830	28860
DH2,4Ac	32000	31880	-	-	-	-	-	-	-
DH2,5Ac	-	27860	-	27710	-	27560	-	27450	-
DH2,6Ac	29340	29240	29150	29160	29150	29170	29160	29200	29300
DH3,5Ac	31060	30940	30890	30850	30820	30770	30750	-	-

T A B L E A U XXXIV

$\bar{\nu}$ (en cm^{-1}) des bandes d'absorption des OHAc et DHAc
dans les mélanges eau-DMSO

% poids de DMSO	20	40	60	80
20HAc	39560	39430	39450	39490
	30870	30830	30850	30850
30HAc	39700	39700	39710	39760
	32390	32280	32200	32100
40HAc	36130	36010	35950	36210
DH2,3Ac	37820	37650	37720	37400
	29060	28940	28860	28740
DH2,4Ac	36360	36220	36130	36040
	31890	32020	32110	32070
DH2,5Ac	39050	38910	38910	38930
	27990	27830	27650	27510
DH2,6Ac	37110	37040	36900	36860
	29330	29190	29110	29090
DH3,4Ac	36170	36100	36060	36080
	32540	32390	32260	32240
DH3,5Ac	37890	37760	37620	37500
	30980	30890	30850	30740

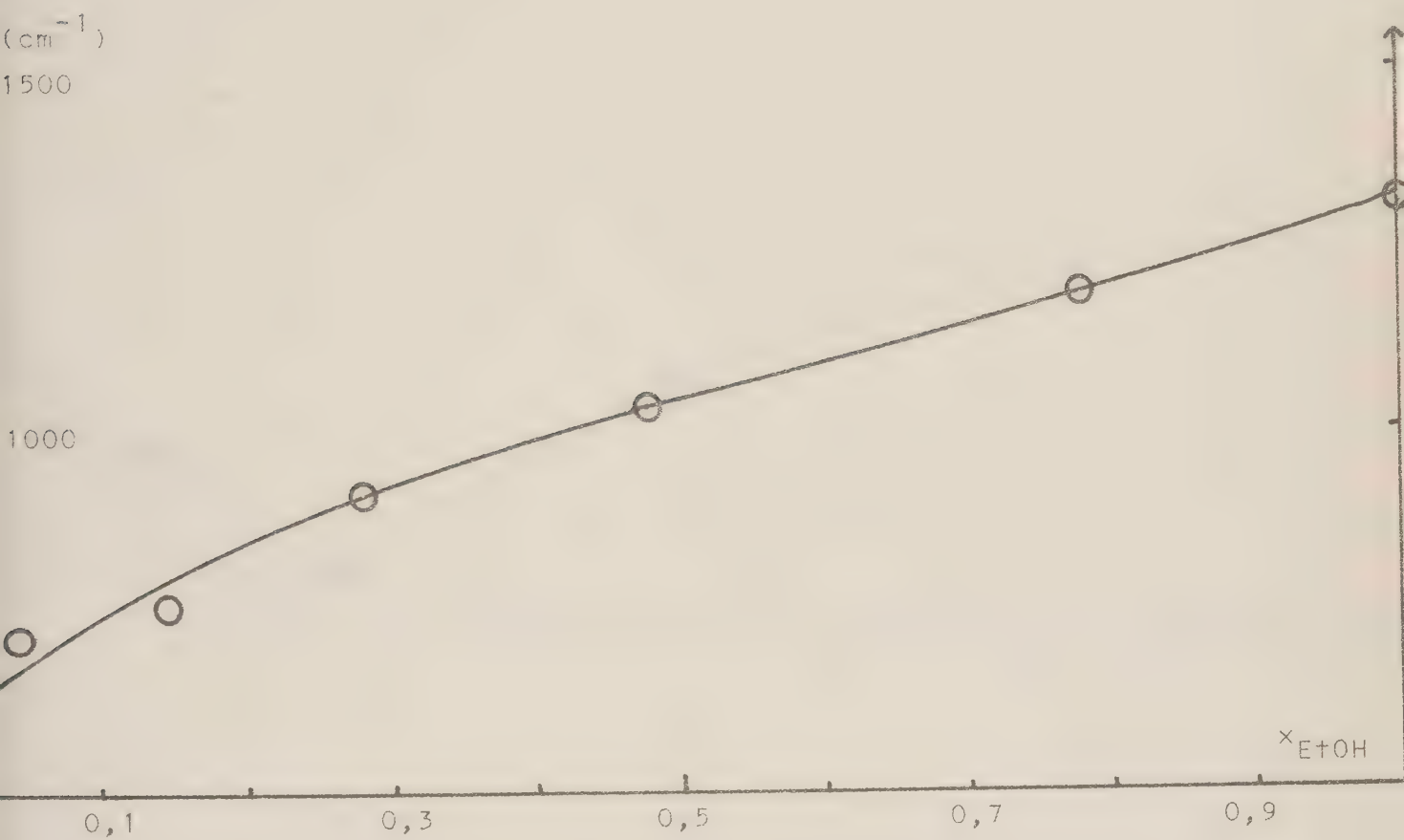


FIGURE 27 : Variations de l'énergie de transition de la bande $^1L_a+TC$ de l'acétophénone en fonction de la fraction molaire en éthanol.

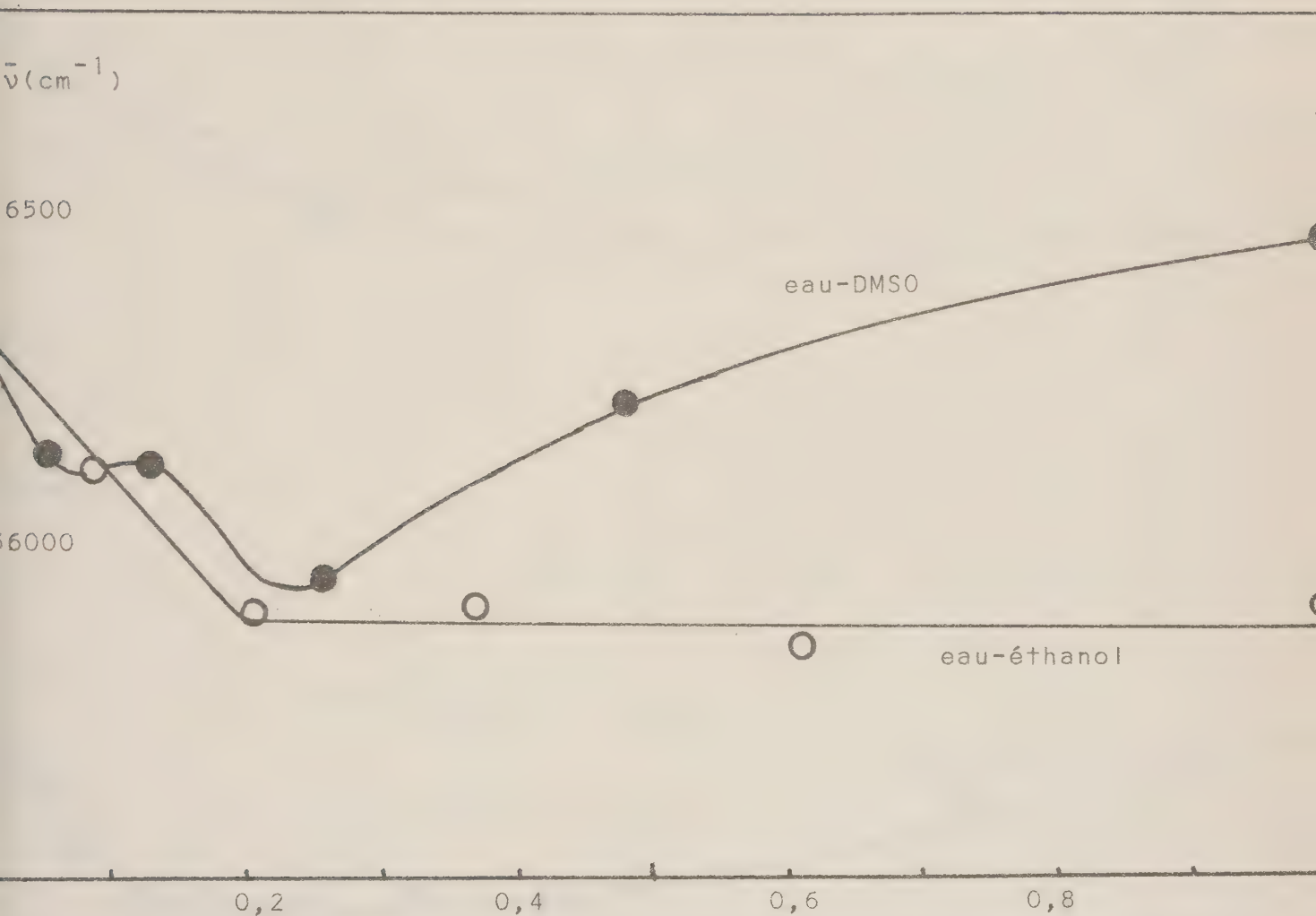


FIGURE 28 : Variations de l'énergie de transition de la bande $^1L_a + ^1L_b + \text{TC}$ de la 4OHAc en fonction des fractions molaires des solvants organiques.

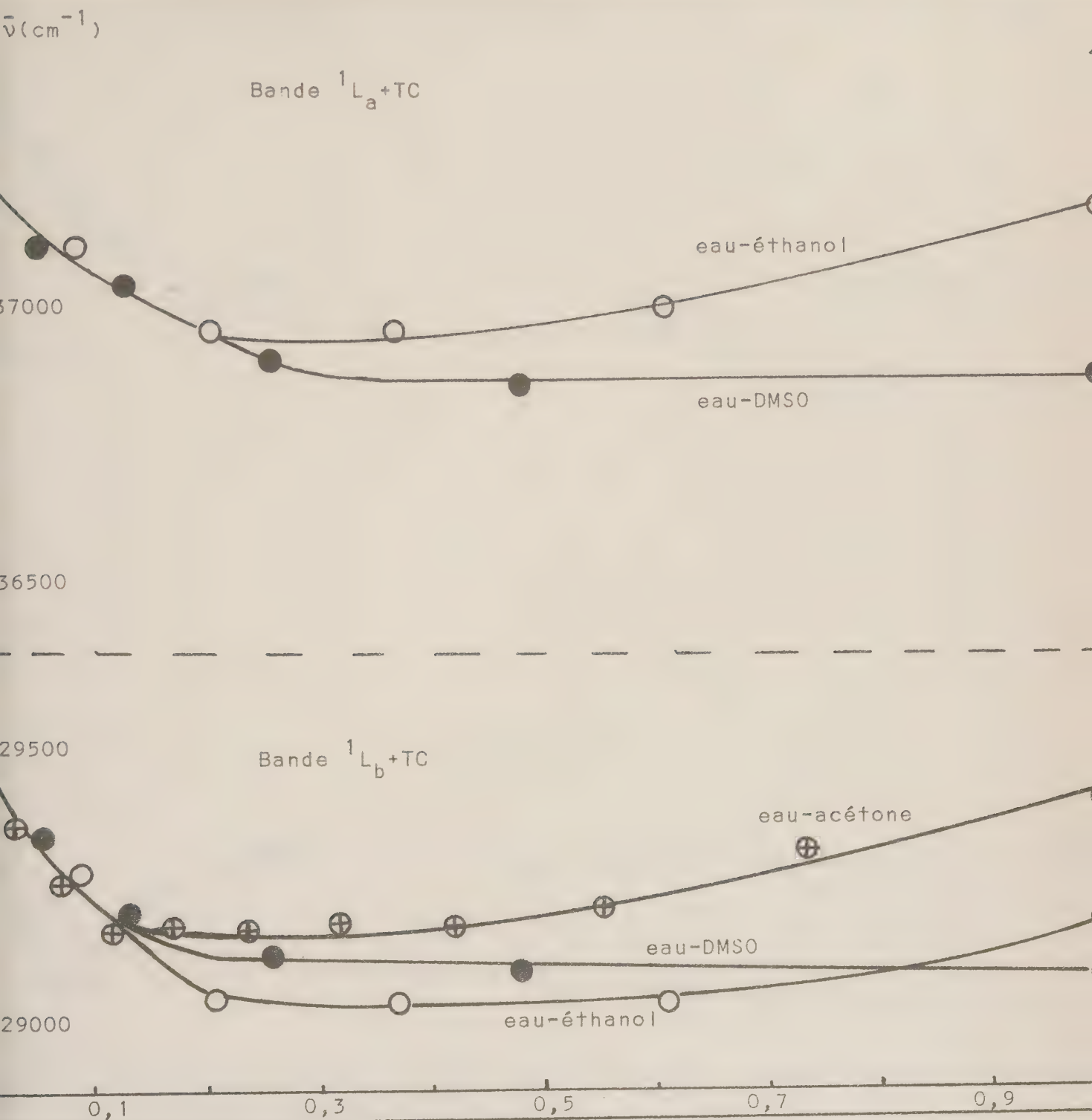


FIGURE 29 : Variations des énergies de transition des bandes d'absorption de la DH2,6Ac en fonction des fractions molaires des différents solvants organiques.

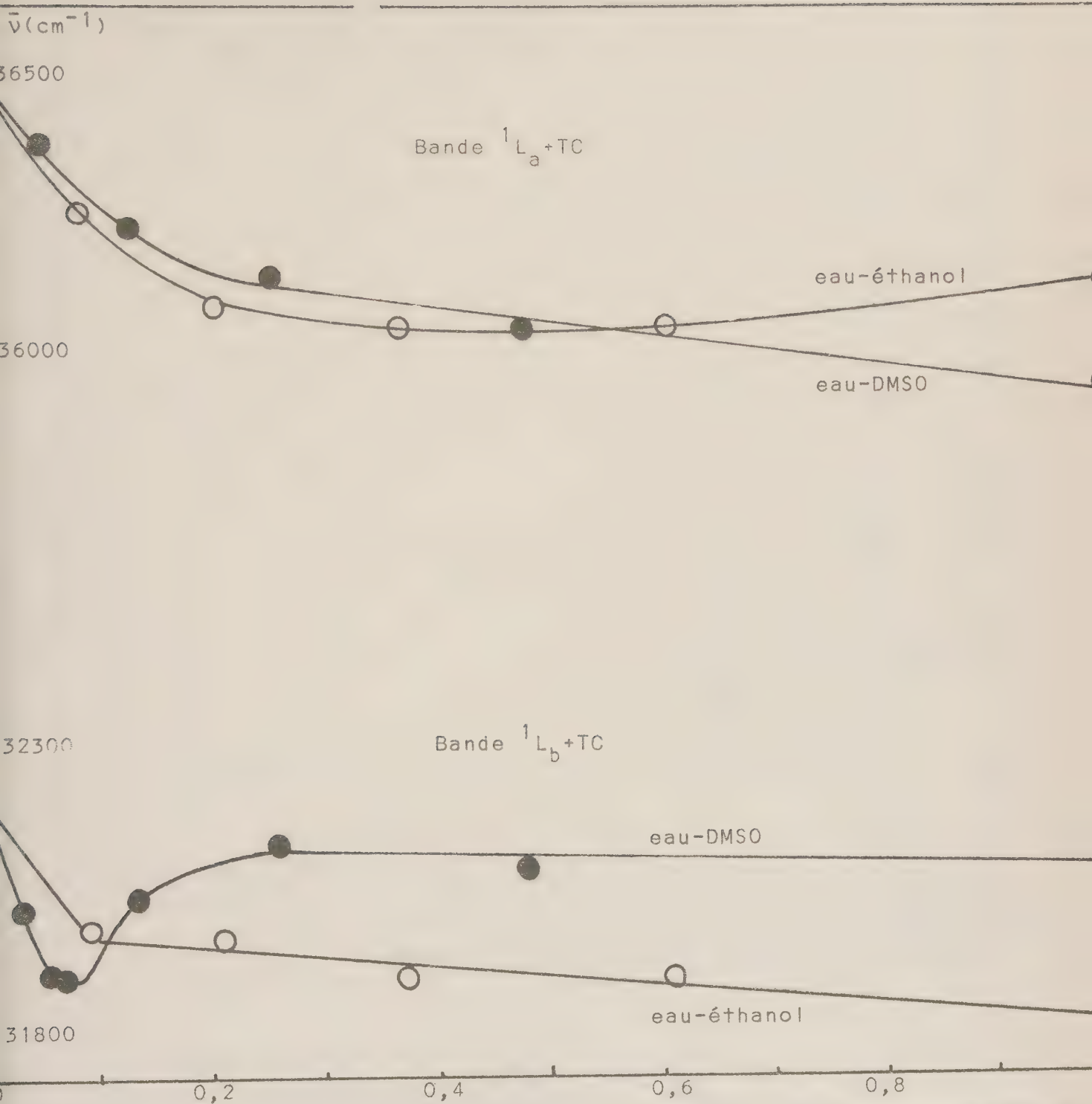


FIGURE 30 : Variations des énergies de transition des bandes d'absorption de la DH2,4Ac en fonction des fractions molaires des différents solvants organiques.

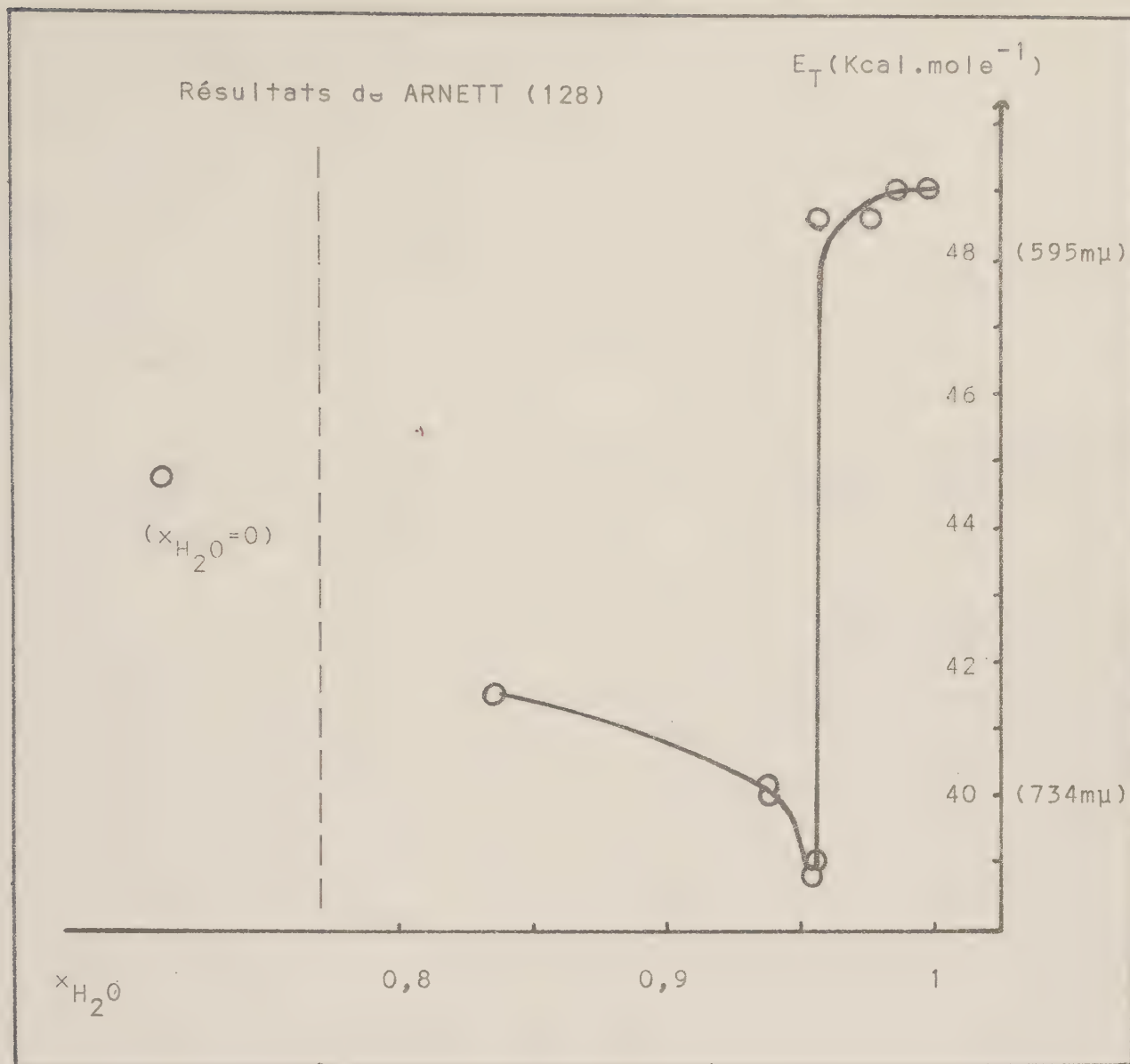
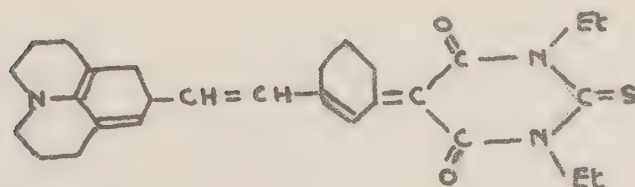


FIGURE 31 : Energie de transition fonction de la fraction molaire en eau pour une solution de mérocyanine de BROOKER dans les mélanges eau-terbutanol.



C O N C L U S I O N

=====

Nous nous étions proposé, dans ce travail, d'étudier la structure des dihydroxyacétophénones en milieu inerte et dans certains mélanges dissociants.

La première partie, consacrée à l'étude des molécules neutres, nous a montré que l'on pouvait très nettement différencier les dihydroxyacétophénones en comparant leurs pouvoirs donneur et accepteur de protons ; l'étude de leur spectre infrarouge confirme cette différenciation. La comparaison des valeurs expérimentales des constantes d'acidité et de basicité et des constantes de formation des complexes par transfert de charge permet d'envisager des structures essentiellement décrites à partir de deux formes mésomères, l'une neutre et l'autre ionique. Cette mésomérie est fonction de la position du site de substitution du cycle benzénique par rapport au groupement carbonyle. On peut classer les dihydroxyacétophénones en deux groupes, l'un comprenant les molécules de DH2,4Ac, DH2,6Ac, DH3,4Ac pour lesquelles la contribution de la forme ionique est importante, l'autre les DH2,3Ac, DH2,5Ac et DH3,5Ac où elle est plus faible.

La détermination des constantes de dissociation des DHAc dans les milieux hydro-organiques confirme la distinction faite entre les deux groupes de molécules. Le calcul des enthalpies libres de transfert des ions entre l'eau et les solvants mixtes permet de mieux expliciter le rôle de la mésomérie. La délocalisation électronique qui apparaît dans les anions des

DH2,4Ac et DH2,6Ac leur confère des propriétés structurales particulières . ces ions ont un comportement voisin de celui d'un ion de volume important et dont la répartition de charge serait symétrique.

Par contre, les anions des DH2,3Ac, DH2,5Ac et DH3,5Ac possèdent une charge plus localisée sur l'oxygène du groupement hydroxyle.

L'analyse des spectres d'absorption visible et ultraviolet permet de déterminer l'origine des transitions électroniques. Aux transitions spécifiques de la molécule de benzène s'ajoutent des transitions de transfert de charge. L'étude des spectres dans quelques solvants acides et basiques précise le rôle important des liaisons lhydrogène intermoléculaires qui interviennent dans la solvatation de l'état fondamental. Enfin, la mesure des énergies de transition dans les solvants hydro-organiques nous a permis de caractériser une zone de mélanges riches en eau dans laquelle les molécules de soluté sont solvatées préférentiellement par l'eau. On constate que l'addition de faibles quantités de solvant organique provoque d'importantes variations d'énergie de transition, variations que l'on attribue à une modification de la structure tridimensionnelle de l'eau.

Le travail que nous avons réalisé permet d'entrevoir quelques perspectives dans le domaine des interactions solvant-soluté. D'une part, il serait intéressant de considérer le comportement en solvant mixte de gros ions organiques symétriques à charge très délocalisée pour établir une comparaison plus nette avec les ions minéraux. D'autre part, il semble que la mesure des glissements de bandes d'absorption dans les mélanges constitue une méthode très intéressante d'étude de la structure des solvants mixtes, parallèlement aux déterminations des grandeurs thermodynamiques de transfert.

PRODUITS ET APPAREILS DE MESURES.

APPAREILS

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un spectrographe LEITZ à double faisceau équipé soit d'un prisme en chlorure de sodium, soit d'un réseau.

Les mesures de densité optique utilisées pour la détermination des différentes constantes d'équilibre de dissociation ou d'association ont été effectuées sur un spectrophotomètre OPTICA CF4 utilisant un système de thermo-régulation des cuves de mesure.

Les spectres d'absorption UV analysés lors de l'étude des glissements de bandes en fonction du solvant ont été enregistrés sur un spectrophotomètre CARY 15.

Les mesures potentiométriques ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre RADIOMETER M4C utilisant une électrode de verre G 202B et une électrode au calomel K 401 de marque Identique ; la solution est maintenue à 25°C par circulation de l'eau d'un thermostat dans l'enveloppe de la cuve de mesure.

SOLVANTS

L'eau provient d'un échangeur d'ions ; sa conductivité est comprise entre 10^{-6} et 2.10^{-6} ohm⁻¹.cm⁻¹.

Le DMSO en provenance de la SNPA, après un séjour prolongé sur chaux vive, est distillé sur charbon activé sous une pression de 2mm de mercure (cf réf.135).

L'acétone pure PROLABO est traitée par du sulfate de calcium anhydre avant d'être distillé.

Les solvants utilisés en spectrophotométrie IR et UV sont des produits PROLABO, MERCK et CARLO-ERBA "pour spectroscopie"

PRODUITS

Les sels et acides sont des produits PROLABO R.P. recristallisés ou redistillés. Le chlorhydrate d'aniline est préparé par réaction de HCl gazeux sec sur l'aniline.

La provenance des composés étudiés est mentionnée ci-dessous :

- Ac ophénone : FLUKA puriss
- 20HAc : EASTMANN-KODAK puriss
- 30HAc : ALDRICH purum
- 40HAc : FLUKA purum
- DH2,4Ac : FLUKA pract
- DH2,5Ac : FLUKA puriss
- DH2,6Ac : FLUKA puriss

Ces composés sont recristallisés plusieurs fois dans des mélanges eau-éthanol ou redistillés avant utilisation.

Les DH2,3Ac, DH3,4Ac et DH3,5Ac ont été préparées en Laboratoire. _

DH2,3Ac : A partir du 2 furoate de méthyle on obtient le 2 diméthoxy 2,5 tétrahydrofuroate de méthyle par électrolyse (136) l'anode est en graphite et la cathode de nickel préconisée par les auteurs a été remplacée par une cathode en acier inoxydable. Par hydrogénation on obtient ensuite le 2,5 diméthoxy 2,5 tétrahydrofuroate de méthyle. La DH2,3Ac est enfin obtenue selon un procédé classique (137).

DH3,4Ac : La DH3,4Ac est obtenue par réduction de l'w chloro-3,4 dihydroxyacétophénone par le zinc et l'acide acétique.

DH3,5Ac : Elle est préparée par saponification à chaud de la diacétoxyacétophénone suivie d'une hydrolyse du sel de potassium formé par l'acide chlorhydrique dilué.

REMARQUE: Toutes les mesures ont été effectuées à 25°C.

- 1 - S. PINCHAS
Anal. Chem. 1957, 29, 334
- 2 - J. C. PARIAUD
J. Chim. Phys. 1958, 55, 419
- 3 - J. C. PARIAUD
J. Chim. Phys. 1958, 55, 430
- 4 - N. A. VALJASHKO, J. U. S. ROZUM
Zh. Obshch. Khim. SSSR, 1947, 17, 783
- 5 - N. A. VALJASHKO, A. E. LUCKI
Zh. Obshch. Khim. SSSR, 1951, 21, 1091
- 6 - N. A. VALJASHKO, N. M. VALJASHKO
Zh. Obshch. Khim. SSSR, 1956, 26, 294
- 7 - J. L. BELLAMY
The infrared spectra of complex molecules
John Wiley and Sons - New-York 1956
- 8 - C. N. R. RAO
Chemical applications of infrared spectroscopy
Academic Press - New-York and London 1963
- 9 - C. PIMENTEL, A. L. Mc CLELLAN
The hydrogen bond
W. H. Freeman and Co - London 1960
- 10 - L. P. KUHN
J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2492
- 11 - H. H. FREEDMAN
J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 2454
- 12 - Z. I. YOSHIDA, M. HARUTA
Tetrahedron letters, 1964, 37, 2631
- 13 - H. A. BENESI, J. H. HILDEBRAND
J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2703
- 14 - N. J. ROSE, R. S. DRAGO
J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 6141
- 15 - R. S. DRAGO, N. J. ROSE
J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 6141
- 16 - C. P. NASH
J. Chem. Phys., 1960, 64, 950

- 17 - T. BROWN , M. KUBOTA
J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 331
- 18 - W. E. WENTWORTH, H. HIRSCH, E. CHEN
J. Chem. Phys., 1967, 71, 218
- 19 - R. W. RAMETTE
J. Chem. Educ., 1967, 44, 647
- 20 - J. NEEL, P. PINEAU, C. QUIVORON
J. Chim. Phys., 1965, 62, 37
- 21 - C. QUIVORON, J. NEEL
J. Chim. Phys., 1966, 63, 1199
- 22 - P. V. HUONG, J. LASCOMBE
J. Chim. Phys., 1966, 63, 892
- 23 - S. SRIRAMAN, S. SABESAN
J. Chim. Phys., 1966, 63, 716
- 24 - F. CRUEGE, P. PINEAU, J. LASCOMBE
J. Chim. Phys., 1967, 64, 1161
- 25 - E. KWIATKOWSKI
Roczniki Chem., 1963, 37, 481
- 26 - E. KWIATKOWSKI
Roczniki Chem., 1964, 38, 175
- 27 - R. S. DRAGO, G. WAYLAND, R. L. CARLSON
J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 3125
- 28 - J. J. LINDBERG, C. MAJANI
Suomen Kemist., 1965, B 38, 21
- 29 - L. J. BELLAMY, G. EGLINGTON
J. Chem. Soc., 1961, 4762
- 30 - M. TISSIER, C. TISSIER
Bull. Soc. Chim., 1967, 3155
- 31 - B. J. THAMER, A. F. VOIGT
J. Phys. Chem., 1952, 56, 225
- 32 - R. ARNAUD
Bull. Soc. Chim., 1967, n° 12, 4541
- 33 - PARSONS
Handbook of Electrochemical constants,
Butter worths s. p. London 1959

- 34 - L. A. FLEXER, L. P. HAMMETT, A. DINGWALL
J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 2103
- 35 - L. P. HAMMETT, A. J. DEYRUP
J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 2721
- 36 - L. A. FLEXER, L. P. HAMMETT
J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 885
- 37 - E. M. ARNETT, C. Y. WU
J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 1674
- 38 - R. STEWART, K. YATES
J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 6355
- 39 - R. STEWART, M. R. GRANGER
Canad. J. Chem., 1961, 39, 2508
- 40 - R. STEWART, K. YATES
J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 4059
- 41 - C. T. DAVIS, T. A. GEISSMAN
J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 3507
- 42 - E. M. ARNETT, C. Y. WU
J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 5660
- 43 - L. P. HAMMETT
Chem. Rev., 1935, 16, 67
- 44 - L. P. HAMMETT, M. A. PAUL
J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 827
- 45 - M. A. PAUL, F. A. LONG
Chem. Rev., 1957, 57, 1
- 46 - M. J. JORGENSEN, D. R. HARTTER
J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 878
- 47 - P. M. G. DAVIN, W. J. CANADY
Canad. J. Chem., 1957, 35, 1555
- 48 - G. KORTUM, W. VOGEL, K. ANDRUSSON
Dissociation constants of organic acids in
aqueous solution, Butterworths, London 1961
- 49 - P. J. STONE, H. W. THOMPSON
Spectroch. Acta, 1957, 10, 17
- 50 - J. DEPIREUX
Bull. Soc. Chim. Belges, 1957, 66, 218

- 51 - D. COOK
J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 49
- 52 - L. B. MAGNUSSON, C. POSTMUS, C. A. CRAIG
J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 1711
- 53 - Z. L. ERNST, F. G. HERRING
Tran. Farad. Soc., 1964, 60, 1053
- 54 - J. BORDWELL, A. COOPER
J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 1058
- 55 - F. W. FORBES, W. A. MUELLER, R. N. JONES
Canad. J. Chem., 1957, 35, 504
- 56 - J. JUILLARD
Thèse, Clermont-Ferrand, 1968
- 57 - P. VAN RYSSEL BERGNE et Coll.
(Commission du C.I.T.C.E.)
Electroch. Acta, 1967, 12, 748
- 58 - J. P. MOREL, P. SEQUELA, J. C. PARIAUD
C. R. Acad. Sci., 1961, 253, 1326
- 59 - J. P. MOREL
Bull. Soc. Chim., 1965, 11, 3231
- 60 - W. J. GELSEMA, C. L. DE LIGNY, H. A. BLIJLEVEN
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1967, 86, 852
- 61 - P. HENDERSON
Z. Phys. Chem., 1907, 59, 118 et 1908, 63, 321
- 62 - M. ALFENAAR, C. L. DE LIGNY, A. G. REMIJNSE
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1967, 86, 986
- 63 - K. SCHWABE, H. GEISLER
Electrochim. Acta, 1967, 12, 147
- 64 - M. ALFENAAR, C. L. DE LIGNY
Electrochim. Acta, 1968, 13, 662
- 65 - K. SCHWABE, H. GEISLER, H. STEINHAUSER
Electrochim. Acta, 1968, 13, 663
- 66 - C. L. DE LIGNY
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1960, 79, 727
- 67 - G. DURANTHON
Thèse, Clermont-Ferrand, Juin 1969

- 68 - M. BORN
Z. Phys., 1925, 1, 45
- 69 - J. P. MOREL
Thèse, Clermont-Ferrand, 1969
- 70 - C. L. DE LIGNY, M. ALFENAAR
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1965, 84, 81
- 71 - M. ALFENAAR, C. L. DE LIGNY
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1967, 86, 929
- 72 - R. GABORIAUD
J. Chim. Phys., 1969, 66, 10
- 73 - D. FEAKINS, P. WATSON
J. Chem. Soc., 1963, A , 4734
- 74 - N. A. IZMAILOV
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1959, 126, 1033 -
1963, 149, 884 et 1364
- 75 - G. GUTBEZAH, E. GRUNDWALD
J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 565
- 76 - V. V. ALEXANDROV, N. A. IZMAILOV
Zh. Fiz. Khim., 1958, 32, 404
- 77 - O. POPOVYCH, A. J. DILL
Anal. Chem., 1969, 41, 456
- 78 - C. L. DE LIGNY
Communication privée
- 79 - R. G. BATES
J. Phys. Chem., 1963, 67, 1833
- 80 - R. G. BATES
Determination of pH, theory and practice, Wiley 1964
- 81 - L. G. VAN UITERT, C. G. HAAS
J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 451
- 82 - P. S. GENTILE, M. CEFOLA, A. V. CELIANO
J. Phys. Chem., 1963, 67, 1083
- 83 - M. LALOI-DIARD, M. RUBINSTEIN
Bull. Soc. Chim., 1965, 310
- 84 - G. DOUHERET
Bull. Soc. Chim., 1967, 1412

- 85 - W. J. GELSEMA, C. L. DE LIGNY, A. G. REMIJNSE
H. A. BLIJLEVEN
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1966, 85, 653
- 86 - J. P. MOREL
Bull. Soc. Chim., 1967, 1405
- 87 - J. P. MOREL
Bull. Soc. Chim., 1966, 2112
- 88 - J. AVRIACOMBE, J. P. MOREL
C.R. Acad. Sci., 1968, 267, 377
- 89 - F. AUFAUVRE
Thèse, Clermont-Ferrand, 1969
- 90 - J. P. MOREL
Résultats non publiés
- 91 - G. DOUHERET
Bull. Soc. Chim., 1968, 3122
- 92 - G. DOUHERET
Bull. Soc. Chim., 1968, 513
- 93 - A. K. COVINGTON, P. JONES
Hydrogen bonded solvent systems
TAYLOR, FRANCIS L.T.D., 1968
- 94 - F. FRANKS
Physico-Chemical processes in mixed aqueous solvents
HEINEMANN, 1967, p.50, 71
- 95 - H. S. HARNED
The Physical Chemistry of Electrolytic solutions
REINHOLD, 1950
- 96 - E. GRUNWALD
Electrolytes International Symposium
PERGAMON, 1962
- 97 - E. GRUNWALD, G. BAUGHMAN
J. Phys. Chem., 1960, 64, 933
- 98 - R. FISHER
Bull. Soc. Chim., 1967, 597
- 99 - E. J. KING
The International Encyclopedia of Physical Chemistry
and Chemical Physics, Vol. 4
PERGAMON, 1965

- 100 - J. BJERRUM, N. ANDERSON
Kgl. Danske. Vdi., 1945, 7, 1
- 101 - J. C. SPEAKMAN
J. Chem. Soc., 1940, 855
- 102 - R. TABORIAUD
Ann Chim., 1967, 2, 201
- 102'- H. S. FRANK, W. Y. WEN
Discuss. Faraday Soc., 1957, n° 24, 133
- 103 - Physico Chemical Processes in mixed aqueous solvents
HEINEMANN, 1967, p.80
- 104 - A. BEN-NATM, S. BAER
Trans. Farad. Soc., 1964, 60, 1736
- 104'- M. T. KHIMENKO, O. N. KUCHERENKO
Ukr. Khim. Zh., 1969, 35, 881
- 105 - JAFFE-ORCHIN
Theory and applications of U.V. spectroscopy
WILEY, 1962
- 106 - H. SUZUKI
Electronic absorption spectra and geometry of
organic molecules
Academic Press, 1967
- 107 - A. D. WALSH
Trans. Farad. Soc., 1946, 42, 62
- 108 - S. NAGAKURA, J. TANAKA
J. Phys. Chem., 1954, 22, 236
- 109 - S. NAGAKURA, K. KIMURA
Theor. Chim. Acta, 1965, 3, 164
- 110 - A. MORINANGELI, M. A. MORELLI
Annal. de Chim., 1966, 56, 833
- 111 - M. B. LEDGER, P. SUPPAN
Spectrochim. Acta, 1967, A, 23, 641
- 112 - P. SUPPAN
J. Chem. Soc., 1962, A, n° 12, 3125
- 113 - B. CANTONE, F. GRASSO, S. PIGNATARI
Mol. Phys., 1966, 11, 321
- 114 - E. G. Mc RAE
J. Phys. Chem., 1957, 61, 562

- 115 - T. ABE
Bull. Chem. Soc. Japon, 1965, 38, 1314
- 116 - W. P. HAYES, C. J. TIMMONS
Spectrochim. Acta, 1965, 31, 259
- 117 - E. VAN DER DONCKT
Bul. Soc. Chim. Belges, 1969, 78, 69
- 118 - L. FAULING
Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1928, 14, 359
- 119 - C. A. COULSON, O. DANIELSON
Arkiv. for Fysik., 1954, 8, 239
- 120 - S. NAGAKURA
J. Chem. Phys., 1957, 26, 881
- 121 - A. E. LUTSKII
Molekulyarhaya Specktr., 1960, 190
- 122 - A. PULLMAN
C.R. Acad. Sci., 1963, 256, 5435
- 123 - S. BESNAINOU, E. RAZAFINDRAKOTO
Theor. Chim. Acta, 1967, 7, 321
- 124 - S. BESNAINOU, M. R. PRAT, S. BRATUZ
J. Chim. Phys., 1964, 61, 222
- 125 - W. F. FORBES, W. A. MUELLER
Canad. J. Chem., 1957, 35, 1047
- 126 - R. BELDIE, M. CRAIU, V. E. SAHINI
Rev. Roum. Chim., 1968, 13, 1271
- 127 - W. A. LEES, A. BURAWOY
Tetrahedron, 1963, 19, 419
- 128 - E. M. ARNETT, D. HUFFORD
J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 3140
- 129 - E. M. ARNETT, D. HUFFORD
J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 3142
- 130 - J. MIDWINTER, P. SUPPAN
Spectroch. Acta, 1969, 251, 953

- 131 - E. M. ARNETT, D. R. BENTRUDE
J.A.C.S., 1965, 87, 1541
- 132 - G. L. BERTRAND, F. J. MICRERO, C. H. WU,
L. G. HEPLER
J. Phys. Chem., 1966, 70, 699
- 133 - S. R. ERLANDER, R. TUBIN
J. Macromol. Sci. Chem., 1968, 12, 1521
- 134 - A. WELLER,
Progress in reaction kinetics, vol.1
Pergamon 1961, p.189
- 135 - R. PHILIPPE, J. C. MERLIN
Bull. Soc. chim., 1968, p.4713
- 136 - N. CLAUSON-KAAS, F. LIMBORG, K. CLENS
Acta chem. Scand., 1952, 6, 531
- 137 - W. R. BOEHME, (to Ethicon, Ind.)
U. S. 2907794, oct. 1959

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Ferrand, le 26 Mai 1970.

Le Doyen,

R. KOHLMULLER.



